

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID
ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR



**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E
INGENIERÍA QUÍMICA**

PROYECTO FIN DE CARRERA DE INGENIERÍA INDUSTRIAL

**ESTUDIO DEL EFECTO HALÓGENO EN LA OXIDACIÓN
DE ALEACIONES Ti-Al-V**

Autor: LUIS SÁNCHEZ DEL COJO

Tutora: SOPHIA ALEXANDRA TSIPAS

Leganés, abril de 2011

Título: ESTUDIO DEL EFECTO HALÓGENO EN LA OXIDACIÓN DE ALEACIONES Ti-Al-V.

Autor: LUIS SÁNCHEZ DEL COJO

Director: SOPHIA ALEXANDRA TSIPAS

EL TRIBUNAL:

Presidente: ELISA MARÍA RUIZ NAVAS

Vocal: ANTONIO GAUCHÍA BABÉ

Secretario: JAVIER GARCÍA HIDALGO

Realizado el acto de defensa y lectura del Proyecto Fin de Carrera el día **29 de Abril de 2011** en Leganés, en la Escuela Politécnica Superior de la Universidad Carlos III de Madrid, el tribunal acuerda otorgarle la CALIFICACIÓN de **10 – Matrícula de Honor**.

VOCAL

Antonio Gauchía Babé

SECRETARIO

Javier García Hidalgo

PRESIDENTE

Elisa María Ruiz Navas

RESUMEN

El titanio y sus aleaciones tienen muy buenas propiedades, pero éstas se deterioran notablemente en aplicaciones de alta temperatura en las que se oxidan fácilmente. Se ha comprobado que pequeñas cantidades de elementos halógenos introducidos en la superficie de aleaciones intermetálicas de Ti-Al causan una importante mejora de las propiedades frente a la oxidación a altas temperaturas de estas aleaciones. Este efecto, conocido como efecto halógeno, no ha sido observado en aleaciones de Ti-Al-V.

En este proyecto se pretende estudiar el efecto halógeno en muestras pulvimetalúrgicas y laminadas de la aleación Ti-6Al-4V, con el objetivo de encontrar una mejoría en el comportamiento a oxidación a alta temperatura.

Las muestras pulvimetalúrgicas con las que se trabajó fueron fabricadas en el laboratorio a partir de polvos de aleación. El tratamiento de halogenación se realizó mediante la inmersión de las muestras en una mezcla polvos con un contenido de un 3% en peso de NH_4Cl , a las temperaturas de 200°C, 600°C y 950°C. La resistencia a oxidación a alta temperatura de todas las muestras se evaluó mediante un tratamiento de oxidación a 600°C durante 300 horas.

Finalmente, las muestras se analizaron mediante técnicas de difracción de Rayos – X y mediante análisis microestructural de secciones transversales, utilizando para ello un microscopio electrónico de barrido, MEB.

Palabras clave: efecto halógeno, resistencia a oxidación a alta temperatura, aleación Ti-6Al-4V.

ABSTRACT

Titanium and titanium alloys have very good properties, however they exhibit low oxidation resistance when exposed to high temperatures. It has been observed that when small quantities of a halogen element are implanted into the surface of Ti-Al intermetallic alloys their oxidation properties at high temperatures substantially improve. This effect, known as the halogen effect, has not been observed in Ti-Al-V alloys.

This project aims to study the halogen effect in powder metallurgy and laminated samples of the Ti-6Al-4V alloy, in order to improve oxidation behavior at high temperature oxidation.

The powder metallurgy samples used were manufactured in the laboratory from alloy powders. Halogenation treatment was performed by immersing samples in a powder mixture containing 3% wt of NH_4Cl , at temperatures of 200 ° C, 600 ° C and 950 ° C. High temperature oxidation resistance of all samples was assessed by an oxidation treatment at 600 ° C for 300 hours.

Finally, samples were studied by X Ray Diffraction and by the microstructural analysis of cross sections, using a scanning electron microscope, SEM.

Keywords: halogen effect, high temperature oxidation resistance, Ti-6Al-4V alloy.

ÍNDICE

RESUMEN.....	5
ABSTRACT	7
ÍNDICE	9
ÍNDICE DE FIGURAS.....	13
ÍNDICE DE TABLAS	17
GLOSARIO.....	19
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	21
I.1. Introducción.....	21
I.2. Objetivo.	21
I.3. Fases de desarrollo y medios empleados.....	21
I.4. Esquema de la memoria.	22
CAPÍTULO II. EL TITANIO Y SUS ALEACIONES.	25
II.1. Breve Historia y características generales.....	25
II.2. Obtención.	26
II.2.1. Fuentes.....	26
II.2.2. Métodos de obtención.	26
II.2.2.1. Proceso Kroll.	26
II.2.2.2. Proceso de Hunter.	27
II.2.2.3. Electrolisis de TiCl_4 en baños de sal fundida.....	27
II.2.2.4. Método de Van Arkel-De Boer.....	27
II.3. Aleaciones del titanio.	28
II.3.1. Aleaciones con microestructura α	29
II.3.2. Aleaciones con microestructura α/β	30
II.3.3. Aleaciones con microestructura β	30
II.3.4. Aleaciones para aplicaciones de alta temperatura.	30
II.3.5. Aleación Ti-6Al-4V.	32
II.4. Aplicaciones.	33
II.4.1. Aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales.	34

II.4.2. Aplicaciones en biomateriales.	36
II.4.3. Aplicaciones en ambientes corrosivos.....	36
II.4.4. Otras aplicaciones de interés.	37
II.5. Actuales y futuras tendencias del titanio.....	38
 CAPÍTULO III. PULVIMETALURGIA Y TRATAMIENTOS.....	 39
III.1. Metalurgia de polvos (P/M).....	39
III.1.1. Obtención de polvos.	40
III.1.2. Clasificación de polvos.	43
III.1.2.1. Mezclas elementales (BE) de polvos.	43
III.1.2.2. Polvos prealeados (PA).	44
III.1.3. Mezclado de polvos	44
III.1.4. Compactación de polvos.....	45
III.1.4.1. Compactación uniaxial.....	45
III.1.4.2. Compactación isostática.	46
III.1.5. Sinterización	47
III.2. Tratamientos.	47
III.2.1. Tratamientos de recubrimiento generales.	47
III.2.1.1. ‘Thermal Spray Coatings’	47
III.2.1.2. ‘Physical Vapor Deposition’ (PVD).....	48
III.2.1.3. ‘Chemical Vapor Deposition’ (CVD).	48
III.2.1.4. ‘Diffusion coatings’	49
III.2.1.5. ‘Pack cementation’	49
III.2.1.6. Implantación iónica.	50
III.2.2. Tratamientos superficiales sobre aleaciones de Ti y efecto halógeno.	51
III.2.3. Tratamiento de oxidación.	53
III.2.3.1. Ensayos de oxidación.	53
III.2.3.2. Cinéticas de oxidación.	54
III.2.3.2.1. Ecuación de velocidad de reacción lineal (cinética lineal).	55
III.2.3.2.2. Ecuación de velocidad de reacción parabólica (cinética parabólica).....	56
III.2.3.2.3. Ecuación de velocidad de reacción logarítmica (cinética logarítmica).	57
III.2.3.2.4. Ecuación de velocidad de reacción cúbica (cinética cúbica).	58
 CAPÍTULO IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	 59
IV.1. Fabricación de substratos.	59
IV.2. Sinterización.	60
IV.3. Análisis termodinámico.	61
IV.4. Tratamiento de recubrimiento realizado.....	61
IV.5. Oxidación.....	63
IV.6. Caracterización de las muestras.	66

IV.6.1. Caracterización mediante difracción de Rayos – X (DRX).	66
IV.6.2. Preparación metalográfica.....	67
IV.6.3. Caracterización mediante microscopio electrónico de barrido (MEB o SEM).	69

CAPÍTULO V. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES. 71

V.1. Análisis general con THERMO-CALC.....72

V.2. Análisis de diferencias entre muestras pulvimetalúrgicas sin tratar y muestras laminadas sin tratar.....75

V.2.1. Curvas de oxidación.....	75
V.2.2. Caracterización microestructural.	76
V.2.2.1. Muestras pulvimetalúrgicas sin tratar.	76
V.2.2.2. Muestras laminadas sin tratar.	79

V.3. Análisis de tratamiento a 950°C de muestras pulvimetalúrgicas.81

V.3.1. Curvas de oxidación.....	81
V.3.2. Caracterización microestructural.	82
V.3.2.1. Muestras tratadas con 3% wt de NH ₄ Cl.	82
V.3.2.2. Muestras tratadas sin NH ₄ Cl.	86

V.4. Análisis de tratamiento a 600°C de muestras pulvimetalúrgicas.88

V.4.1. Curvas de oxidación.....	88
V.4.2. Caracterización microestructural.	89
V.4.2.1. Muestras tratadas con 3% wt de NH ₄ Cl.	90
V.4.2.2. Muestras tratadas sin NH ₄ Cl.	93

V.5. Análisis de tratamiento a 200°C de muestras pulvimetalúrgicas.96

V.5.1. Curvas de oxidación.....	96
V.5.2. Caracterización microestructural.	97
V.5.2.1. Muestras tratadas con 3% wt de NH ₄ Cl.	97
V.5.2.2. Muestras tratadas sin NH ₄ Cl.	101

V.6. Comentarios generales y análisis global de resultados.....103

V.6.1. Influencia del método de obtención de las muestras.	103
V.6.2. Influencia del NH ₄ Cl a las diferentes temperaturas ensayadas en muestras pulvimetalúrgicas.	103
V.6.2.1. Influencia del NH ₄ Cl a 950°C.	105
V.6.2.2. Influencia del NH ₄ Cl a 600°C.	106
V.6.2.3. Influencia del NH ₄ Cl a 200°C.	107
V.6.3. Resumen.	108

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES. 113

CAPÍTULO VII. ANEXOS 115

VII.1. Anexo A: Difractogramas.....115

CAPÍTULO VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 119

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II.1: Evolución de la producción de titanio en EEUU [4].	25
Figura II.2: Esquema de la elaboración del titanio por el procedimiento Kroll [2].	27
Figura II.3: (a) Estructura HCP (<i>Hexagonal, close packed</i>), (b) Estructura BCC (<i>Cubic, body centered</i>). [8].	28
Figura II.4: Repercusión de cada tipo de elemento aleante sobre el diagrama de equilibrio de fases del titanio [9].	29
Figura II.5: Variación del comportamiento a fluencia de la aleación Ti-6242 en función del contenido de silicio [9].	31
Figura II.6: Relación aproximada entre el peso de titanio utilizado y el peso total operativo en vacío para diversos aviones comerciales [4].	34
Figura II.7: Representación de algunas áreas fabricadas de titanio en el avión de combate F-22 Raptor [8].	35
Figura II.8. Implantes hechos de titanio; a) Implante de cadera (el vástago se fabrica con una aleación de titanio). b) Implante de rodilla (el plato tibial puede estar fabricado con una aleación de titanio). [16].	36
Figura II.9: Algunas aplicaciones del titanio comercialmente puro. A la izquierda, el cuerpo de una válvula; a la derecha, el cuerpo de una bomba [4].	37
Figura III.1: Pasos generales en el proceso de la P/M [24].	40
Figura III.2: Variedad de procesos de fabricación de polvos [25].	41
Figura III.3: Esquema del proceso de atomización con agua [23].	42
Figura III.4: Proceso de compactación uniaxial [23].	46
Figura III.5: Proceso de difusión de átomos entre el sustrato (componente A) y la sustancia que va a recubrirlo (componente B) [34].	50
Figura III.6: Variación del espesor de la capa oxidada en función de la temperatura y del tiempo [52].	54
Figura III.7: Representación esquemática de las diferentes leyes teóricas de crecimiento de capas de óxido [9].	55
Figura III.8: Mecanismos de transporte difusivo a través de las capas de óxido sin formación de grietas (a y c) y con formación de grietas (c y d) [9].	56
Figura IV.1: a) muestra pulvimetalúrgica obtenida a partir de polvos, b) muestra laminada.	59
Figura IV.2: a) prensa neumática, b) utillajes, c) pedal de accionamiento.	60
Figura IV.3: Horno de alto vacío (de la marca 'Carbolite').	61
Figura IV.4. Ciclo de los tratamientos previos realizados.	62
Figura IV.5: Horno utilizado para realizar los tratamientos a 200°C, 600°C y 950°C (de la marca 'Carbolite').	63
Figura IV.6. Mufla en la que se realizó el tratamiento de oxidación (de la marca 'Carbolite').	64
Figura IV.7: Barquilla de soporte de las muestras en el proceso de oxidación (esta imagen corresponde a las muestras con 48 horas de oxidación).	65
Figura IV.8: Microbalanza electrónica utilizada para registrar las pequeñas variaciones de masa (precisión de diezmilésimas de gramo).	66
Figura IV.9: Máquina DRX PHILIPS X-PERT utilizada para obtención de difractogramas.	67

Figura IV.10: Equipo de bombardeo iónico utilizado para recubrir las muestras con oro.	68
Figura IV.11: Máquina utilizada para el desbaste de las secciones transversales de las muestras a observar en el MEB.	69
Figura IV.12: Microscopio electrónico de barrido [57].	70
Figura V.1: Fracción en peso de fases estables formadas a partir de Ti (sin considerar el Al) y NH ₄ Cl al 3% en peso, en función de la temperatura.	72
Figura V.2: Fracción en peso de fases estables formadas a partir de Ti-6Al y NH ₄ Cl al 3% en peso, en función de la temperatura.	73
Figura V.3: Curvas de oxidación de muestras pulvimetalúrgicas sin tratar y de muestras laminadas sin tratar.	75
Figura V.4: Aspecto visual de muestras pulvimetalúrgicas sin tratar, antes del tratamiento de oxidación (0 horas) y después del tratamiento de oxidación (300 horas).	76
Figura V.5: Superficie de muestra pulvimetalúrgica sin tratar, oxidada a 600°C durante 300 horas.	77
Figura V.6: Sección transversal de muestra pulvimetalúrgica sin tratar, oxidada a 600°C durante 300 horas.	78
Figura V.7: Aspecto visual de muestras laminadas sin tratar, antes del tratamiento de oxidación (0 horas) y después del tratamiento de oxidación (300 horas).	79
Figura V.8: Sección transversal de muestra laminada sin tratar, oxidada a 600°C durante 300 horas.	80
Figura V.9: Curvas de oxidación de muestras pulvimetalúrgicas tratadas a 950°C (tanto con NH ₄ Cl como sin NH ₄ Cl), con respecto a la curva de oxidación de muestras pulvimetalúrgicas sin tratar.	81
Figura V.10: Aspecto visual de muestras pulvimetalúrgicas tratadas durante 2 horas a 950°C en presencia de NH ₄ Cl, antes del tratamiento de oxidación (0 horas) y después del tratamiento de oxidación (300 horas).	82
Figura V.11: Superficie de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 950°C en presencia de NH ₄ Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.	83
Figura V.12: Sección transversal de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 950°C en presencia de NH ₄ Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.	85
Figura V.13: Aspecto visual de muestras pulvimetalúrgicas tratadas durante 2 horas a 950°C sin NH ₄ Cl, antes del tratamiento de oxidación (0 horas) y después del tratamiento de oxidación (300 horas).	86
Figura V.14: Sección transversal de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 950°C sin NH ₄ Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.	87
Figura V.15: Curvas de oxidación de muestras pulvimetalúrgicas tratadas a 600°C (tanto con NH ₄ Cl como sin NH ₄ Cl), con respecto a la curva de oxidación de muestras pulvimetalúrgicas sin tratar.	89
Figura V.16: Aspecto visual de muestras pulvimetalúrgicas tratadas durante 2 horas a 600°C en presencia de NH ₄ Cl, antes del tratamiento de oxidación (0 horas) y después del tratamiento de oxidación (300 horas).	90
Figura V.17: Superficie de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 600°C en presencia de NH ₄ Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.	91

Figura V.18: Sección transversal de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 600°C en presencia de NH ₄ Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.	92
Figura V.19: Aspecto visual de muestras pulvimetalúrgicas tratadas durante 2 horas a 600°C sin NH ₄ Cl, antes del tratamiento de oxidación (0 horas) y después del tratamiento de oxidación (300 horas).	94
Figura V.20: Sección transversal de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 600°C sin NH ₄ Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.	95
Figura V.21: Curvas de oxidación de muestras pulvimetalúrgicas tratadas a 200°C (tanto con NH ₄ Cl como sin NH ₄ Cl), con respecto a la curva de oxidación de muestras pulvimetalúrgicas sin tratar.	97
Figura V.22: Aspecto visual de muestras pulvimetalúrgicas tratadas durante 2 horas a 200°C en presencia de NH ₄ Cl, antes del tratamiento de oxidación (0 horas) y después del tratamiento de oxidación (300 horas).	98
Figura V.23: Superficie de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 200°C en presencia de NH ₄ Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.	99
Figura V.24: Sección transversal de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 200°C en presencia de NH ₄ Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.	100
Figura V.25: Aspecto visual de muestras pulvimetalúrgicas tratadas durante 2 horas a 200°C sin NH ₄ Cl, antes del tratamiento de oxidación (0 horas) y después del tratamiento de oxidación (300 horas).	101
Figura V.26: Sección transversal de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 200°C sin NH ₄ Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.	102
Figura VII.1: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2 horas a 950°C, en presencia de NH ₄ Cl (a 300 horas de oxidación).	115
Figura VII.2: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2 horas a 950°C, en ausencia de NH ₄ Cl (a 300 horas de oxidación).	115
Figura VII.3: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2 horas a 600°C, en presencia de NH ₄ Cl (a 300 horas de oxidación).	116
Figura VII.4: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2 horas a 600°C, en ausencia de NH ₄ Cl (a 300 horas de oxidación).	116
Figura VII.5: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2 horas a 200°C, en presencia de NH ₄ Cl (a 300 horas de oxidación).	117
Figura VII.6: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2 horas a 200°C, en ausencia de NH ₄ Cl (a 300 horas de oxidación).	117
Figura VII.7: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica sin tratar (a 300 horas de oxidación).	118
Figura VII.8: Difractograma de muestra laminada sin tratar (a 300 horas de oxidación).	118

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla II.1: Principales elementos químicos, según su tipo, que favorecen la formación de los distintos tipos de fases [9].....	29
Tabla II.2: Aleaciones más comunes de cada tipo microestructural [8].	30
Tabla II.3: Algunas propiedades mecánicas de las aleaciones más importantes indicadas para aplicaciones de alta temperatura [1].	31
Tabla II.4: Propiedades generales más importantes de la aleación Ti-6Al-4V [15].	33
Tabla V.1: DRX de muestras pulvimetalúrgicas sin tratar.	76
Tabla V.2: Composiciones y características de la superficie de muestra pulvimetalúrgica sin tratar, oxidada a 600°C durante 300 horas.	77
Tabla V.3: Composiciones y características de sección transversal de muestra pulvimetalúrgica sin tratar, oxidada a 600°C durante 300 horas.	78
Tabla V.4: DRX de muestras laminadas sin tratar.	79
Tabla V.5: Composiciones y características de sección transversal de muestra laminada sin tratar, oxidada a 600°C durante 300 horas.	80
Tabla V.6: DRX de muestras pulvimetalúrgicas tratadas durante 2 horas a 950°C en presencia de NH ₄ Cl.	83
Tabla V.7: Composiciones y características de la superficie de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 950°C en presencia de NH ₄ Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.	84
Tabla V.8: Composiciones y características de sección transversal de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 950°C en presencia de NH ₄ Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.	85
Tabla V.9: DRX de muestras pulvimetalúrgicas tratadas durante 2 horas a 950°C sin NH ₄ Cl.	87
Tabla V.10: Composiciones y características de sección transversal de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 950°C sin NH ₄ Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.	88
Tabla V.11: DRX de muestras pulvimetalúrgicas tratadas durante 2 horas a 600°C en presencia de NH ₄ Cl.	90
Tabla V.12: Composiciones y características de la superficie de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 600°C en presencia de NH ₄ Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.	91
Tabla V.13: Composiciones y características de sección transversal de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 600°C en presencia de NH ₄ Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.	93
Tabla V.14: DRX de muestras pulvimetalúrgicas tratadas durante 2 horas a 600°C sin NH ₄ Cl.	94
Tabla V.15: Composiciones y características de sección transversal de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 600°C sin NH ₄ Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.	95
Tabla V.16: DRX de muestras pulvimetalúrgicas tratadas durante 2 horas a 200°C en presencia de NH ₄ Cl.	98
Tabla V.17: Composición y características de la superficie de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 200°C en presencia de NH ₄ Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.	99
Tabla V.18: Composiciones y características de sección transversal de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 200°C en presencia de NH ₄ Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.	100
Tabla V.19: DRX de muestras pulvimetalúrgicas tratadas durante 2 horas a 200°C sin NH ₄ Cl.	101
Tabla V.20: Composiciones y características de sección transversal de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 200°C sin NH ₄ Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.	102

Tabla V.21: Resumen de los diferentes tipos de morfología microestructural obtenidos mediante el MEB en los diferentes ensayos (observados todos a 300 horas de oxidación a 600°C).....	110
Tabla V.22: Recopilación de espesores estimados de capas de óxido formadas después del proceso de oxidación, en función de los tratamientos previos sufridos.	111
Tabla V.23: Compendio de todos los resultados obtenidos por análisis DRX.	111

GLOSARIO

- HCP: '*Hexagonal Close Packing*', (Hexagonal Compacta).
- BCC: '*Body Centered Cubic*', (Cúbica Centrada en el Cuerpo).
- c.p.: comercialmente puro (relativo al titanio).
- HDH: proceso Hidróxido o DiHidróxido.
- CIP: '*Cold Isostatic Pressing*', (Compactación Isostática en Frío) .
- HIP: '*Hot Isostatic Pressing*', (Compactación Isostática en Caliente)).
- P/M: '*Powder Metallurgy*', (Pulvimetalurgia o Metalurgia de Polvos).
- BE: '*Blended Elemental*', (Mezclas Elementales (de polvos)).
- PA: '*Prealloyed*', (Prealeados (polvos)).
- PVD: '*Physical Vapor Deposition*'.
- CVD: '*Chemichal Vapor Deposition*'.
- DRX: Difracción de Rayos – X.
- MEB: Microscopio Electrónico de Barrido, o bien, SEM: '*Scanning Electron Microscopy*'.
- SBE: Detector de electrones retrodispersados.
- SE: Detector de electrones secundarios.

Capítulo I. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.

I.1. Introducción.

Las aleaciones de titanio son muy utilizadas por sus excelentes propiedades mecánicas y su relativamente baja densidad pero, en muchas aplicaciones de alta temperatura, en las que se requiere una temperatura de trabajo superior a los 500°C [1], dichas aleaciones sufren efectos perjudiciales debidos a la oxidación, con la consiguiente degradación de propiedades. Así pues, realizar algún tipo de tratamiento a las aleaciones de manera que se mejore su resistencia a la oxidación a altas temperaturas sin deteriorar sus propiedades, sería altamente beneficioso y útil, pues se podría ampliar considerablemente el rango de aplicación de las aleaciones del titanio.

I.2. Objetivo.

En este proyecto, se pretende estudiar la posible mejoría de la resistencia a la oxidación de la aleación de titanio Ti-6Al-4V, sometiendo muestras de dicha aleación a un novedoso tratamiento (el cual funciona con compuestos Ti-Al, pero nunca ha sido estudiado en la aleación Ti-6Al-4V), consistente en la halogenación con cloro de la superficie de las muestras, de tal forma que dicho cloro promueva la formación de óxido de aluminio en ella, el cual protegería razonablemente bien a la muestra contra nuevas reacciones de oxidación. Puede verse más información sobre este efecto (llamado efecto halógeno) en el apartado III.2.2 de este documento.

I.3. Fases de desarrollo y medios empleados.

En este proyecto ha sido necesaria una fuerte labor experimental, en la cual hubo que seguir, a grandes rasgos, los siguientes pasos (toda la maquinaria empleada pertenece al laboratorio de la universidad):

- 1) Fabricación de substratos con los que experimentar a partir de polvos de aleación (utilizando para ello una prensa neumática) y su posterior sinterización (utilizando para ello un horno de alto vacío).
- 2) Aplicación de tratamientos en presencia y ausencia de cloro, para halogenar las muestras y tener un punto de comparación con las no halogenadas, respectivamente, utilizando para ello hornos de alta temperatura, con atmósfera controlada.

- 3) Tratamiento de oxidación a todas las muestras para comprobar los efectos de dicha oxidación, utilizando para este tratamiento una mufla.
- 4) Análisis teórico mediante el software THERMO-CALC de la influencia del tratamiento halógeno en la oxidación.
- 5) Análisis y evaluación de resultados, principalmente mediante curvas de oxidación, DRX (utilizando una máquina de difracción de Rayos – X) y SEM (utilizando un microscopio electrónico de barrido).

I.4. Esquema de la memoria.

Esta memoria, ha sido dividida en una serie de capítulos, procurando que el contenido estuviera lo más ordenado posible para facilitar la tarea de lectura. La división ha sido la siguiente:

- Capítulo I: Contiene información básica y resumida del proyecto, informando de manera rápida al lector de la motivación del proyecto, sus objetivos, su desarrollo y un esquema de la estructuración de la memoria.
- Capítulo II: Contiene nociones básicas sobre el titanio, sobre su obtención, sobre sus propiedades, sobre sus aleaciones (en particular sobre la aleación Ti-6Al-4V) y sobre sus aplicaciones.
- Capítulo III: En este capítulo se describen las técnicas utilizadas en la metalurgia de polvos en general (ya que las muestras utilizadas en este proyecto son de origen pulvimetalúrgico en su mayoría); por otra parte, se describen también, desde un punto de vista principalmente teórico, los diferentes tratamientos generales que pueden llevarse a cabo en las muestras para alcanzar los objetivos perseguidos en este proyecto, y en particular, los tratamientos aplicados en el mismo.
- Capítulo IV: Este capítulo está dedicado, exclusivamente, a la descripción de todo el proceso experimental que se realizó en el laboratorio.
- Capítulo V: En este capítulo, se muestran y analizan todos los resultados obtenidos, tanto los obtenidos por experimentación (curvas de oxidación, DRX, SEM, etc.) como los obtenidos mediante otras fuentes (aspecto visual de muestras, cálculos con el software THERMO-CALC, etc.).
- Capítulo VI: En este capítulo se recogen las principales conclusiones extraídas del conjunto de todos los resultados obtenidos, de manera que el lector pueda encontrar fácilmente y, de forma resumida, toda la posible información de utilidad derivada de este proyecto.

- Capítulo VII: Este capítulo recoge los anexos incluidos en este proyecto.
- Capítulo VIII: Este capítulo recoge todas las fuentes y referencias bibliográficas mediante las cuales se ha nutrido este proyecto.

Capítulo II. EL TITANIO Y SUS ALEACIONES.

II.1. Breve Historia y características generales.

El titanio es un elemento presente en el universo; ha sido detectado en las estrellas (particularmente en el Sol) [2], en el polvo interestelar, en meteoritos y en la corteza de la Tierra.

El titanio fue descubierto por primera vez en el año 1791, por un mineralogista inglés llamado William Gregor. En 1887 Nilson y Pettersson obtuvieron una muestra impura de titanio. A pesar de que se intentó obtener este metal en forma pura (99.9 %) durante mucho tiempo, no se consiguió una muestra pura de titanio hasta el año 1910, cuando M. A. Hunter calentó a unos 800°C una mezcla de sodio y tetracloruro de titanio (TiCl_4) en una bomba de acero, de forma que se redujo el tetracloruro de titanio y consiguió una muestra pura (99.6%) de este, si bien en una cantidad muy pequeña (proceso de Hunter) [3].

Ya en el año 1937, William Justin Kroll desarrolló un proceso en el que se utilizaba magnesio para reducir el tetracloruro de titanio (proceso Kroll); a partir de entonces, el titanio pudo empezar a fabricarse de manera comercialmente viable.

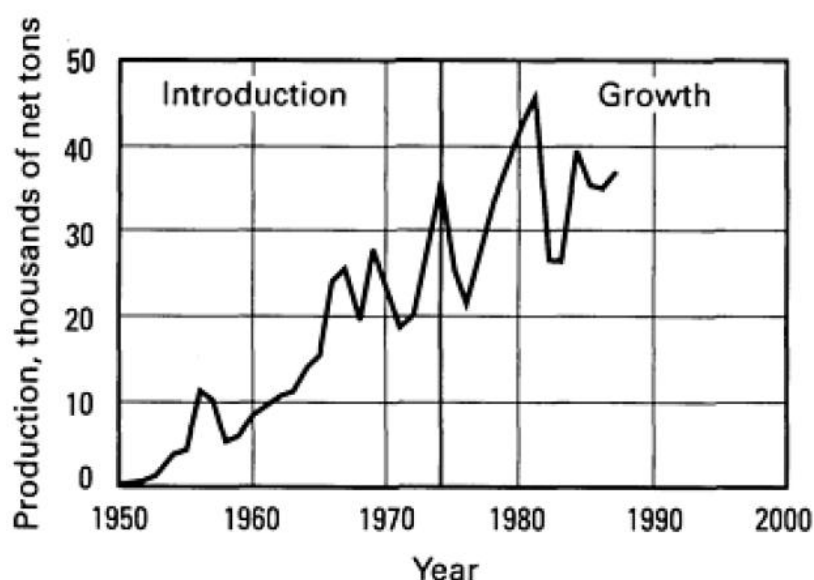


Figura II.1: Evolución de la producción de titanio en EE.UU [4].

La tecnología actual del titanio abarca una gran variedad de productos y procesos, que incluyen materiales compuestos con matriz de titanio, óxidos obtenidos por metalurgia de polvos con novedosas composiciones y propiedades, uniones con elevada plasticidad, etc. [4] (por destacar algunos de ellos).

En la Figura II.1 se puede apreciar cómo la producción de titanio ha ido sufriendo variaciones bruscas (en su mayoría debidas a motivos económicos o políticos) [5], pero aun con todo ello, se puede afirmar que la evolución tiene una tendencia claramente creciente.

El titanio es un elemento químico (metal de transición) de número atómico 22, situado en el grupo 4 de la tabla periódica de los elementos y cuyo símbolo químico es Ti. Es el noveno elemento (y el cuarto metal después de Al, Fe y Mg) [6] más abundante en la corteza terrestre.

Como en todos los metales, la resistencia del titanio disminuye a medida que aumenta la temperatura, pero éste mantiene sus propiedades mecánicas muy por encima de las temperaturas que soportarían por ejemplo las aleaciones de aluminio y magnesio.

El titanio es un elemento metálico que presenta una estructura hexagonal compacta (HCP) (a temperatura ambiente y sin elementos aleantes), es refractario y buen conductor de la electricidad y el calor. Posee unas excelentes propiedades mecánicas, teniendo la ventaja de que, frente a otros metales de propiedades mecánicas similares, suele ser relativa y notablemente más ligero [7].

Debido a su gran afinidad por el oxígeno, el titanio se recubre espontáneamente de una fina película de óxido a temperatura ambiente, gracias a la cual, es altamente resistente a la corrosión. Esta característica la comparte con el aluminio, si bien la protección que proporciona la película protectora del titanio es muy superior. A temperaturas elevadas, puede reaccionar fácilmente con el nitrógeno, el oxígeno, el hidrógeno, el boro y otros elementos no metálicos.

II.2. Obtención.

II.2.1. Fuentes.

El titanio se encuentra principalmente en los siguientes minerales: anatasa (TiO_2), brookita (TiO_2 con estructura ortorrómbica), ilmenita (FeTiO_3), leucoxeno, perovskita (CaTiO_3), rutilo (TiO_2 con estructura tetragonal), titanita (CaTiSiO_5) y titanatos (como el K_2TiO_3). De estos minerales, sólo la ilmenita, el leucoxeno y el rutilo tienen una significativa importancia en cuanto a extracción de titanio de una manera económicamente aceptable [7].

II.2.2. Métodos de obtención.

En la actualidad, los cuatro principales procesos para la obtención de titanio son: proceso Kroll (el más utilizado), proceso de Hunter, electrolisis de TiCl_4 en baños de sal fundida y purificación del titanio mediante descomposición con yodo.

II.2.2.1. Proceso Kroll.

En 1937 el doctor Wilhelm Kroll, en asociación con Siemens y Helske, desarrolló un proceso para la obtención de titanio (ver Figura II.2 para más detalles acerca de este proceso). Este proceso consiste en la reducción del tetracloruro de titanio (TiCl_4) a unos 800°C , con magnesio molido, en el vacío o bajo una atmósfera inerte (si no lo fuera, el titanio reaccionaría con el oxígeno y el nitrógeno del aire). Este fue el primer proceso que permitió la obtención de cantidades apreciables de titanio puro y es el método más empleado para la obtención industrial de titanio [3].

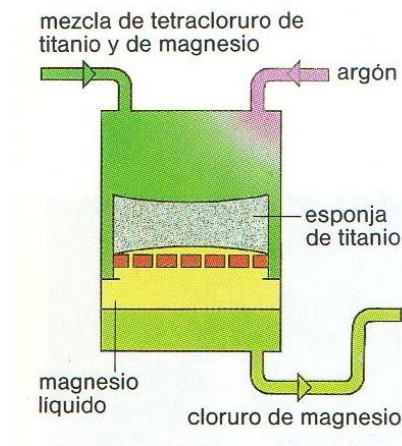


Figura II.2: Esquema de la elaboración del titanio por el procedimiento Kroll [2].

II.2.2.2. Proceso de Hunter.

El proceso de Hunter es aproximadamente 30 años anterior al proceso de Kroll y muy similar a él, con la diferencia de que para reducir el tetracloruro de titanio (TiCl_4) se utiliza sodio en lugar de magnesio [2].

II.2.2.3. Electrolisis de TiCl_4 en baños de sal fundida.

Con objeto de reducir el gran consumo energético del proceso Kroll (del orden de 1.7 veces el requerido para la obtención del aluminio), se encuentran en desarrollo procedimientos de electrolisis en sales fundidas (cloruros u óxidos) [7]. El metal obtenido tiene forma de esponja y debe ser refundido en un horno eléctrico, al vacío o en atmósfera inerte [2]. Este tipo de procedimientos aún no ha encontrado aplicación comercial.

II.2.2.4. Método de Van Arkel-De Boer.

Este método fue desarrollado con posterioridad al de Kroll. Se basa en la purificación del titanio mediante descomposición con yodo; este método es poco usado industrialmente y suele emplearse únicamente para la preparación de titanio de muy alta pureza [7], con fines de investigación y a escala de laboratorio.

II.3. Aleaciones del titanio.

Las aleaciones de titanio han sido ampliamente estudiadas en las últimas décadas. El desarrollo de las mismas se ha orientado a aplicaciones aeroespaciales a elevada temperatura, a aumentar su resistencia en aplicaciones estructurales y a aumentar su resistencia a la corrosión en medios acuosos.

El 'titanio puro' tiene dos estructuras cristalinas (o formas alotrópicas) elementales: la estructura hexagonal compacta (HCP) (fase α) y la estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) (fase β) (ver Figura II.3 para distribución atómica en cada caso). La temperatura a la cual se produce la transformación alotrópica del titanio puro es de 882°C (a menor temperatura se da la estructura HCP y a mayor se da la estructura BCC).

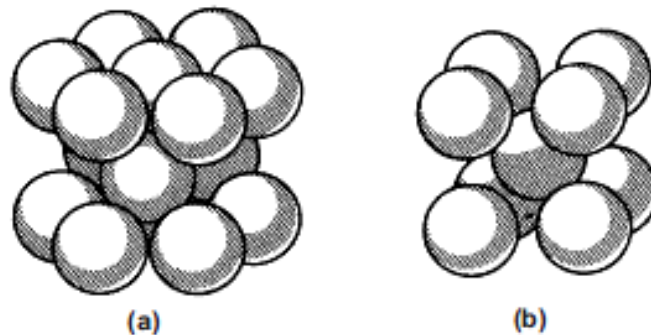


Figura II.3: (a) Estructura HCP (*Hexagonal, close packed*), (b) Estructura BCC (*Cubic, body centered*). [8].

Hay que destacar que la elevada reactividad del titanio dificulta la obtención del metal puro, por lo que cuando se habla de titanio puro no lo es como tal, sino que se denomina titanio comercialmente puro (c.p.).

Sin embargo, cuando se habla de aleaciones de titanio, se siguen teniendo las dos formas alotrópicas anteriormente mencionadas, con la diferencia de que la temperatura de transición alotrópica se ve modificada. Esta temperatura de transición aumentará o disminuirá hasta un cierto valor, en función del tipo de elementos aleantes que se hayan introducido en la aleación y de la cantidad de cada uno de ellos. Los tipos de elementos aleantes se pueden dividir en: α -estabilizadores (estabilizan fase α), β -estabilizadores (estabilizan la fase β) y neutros.

Para comprender las diferencias entre cada tipo de elemento, se recomienda observar la Figura II.4, en la cual se puede ver claramente la repercusión de cada uno de dichos tipos de elementos sobre el diagrama de equilibrio de fases del titanio.

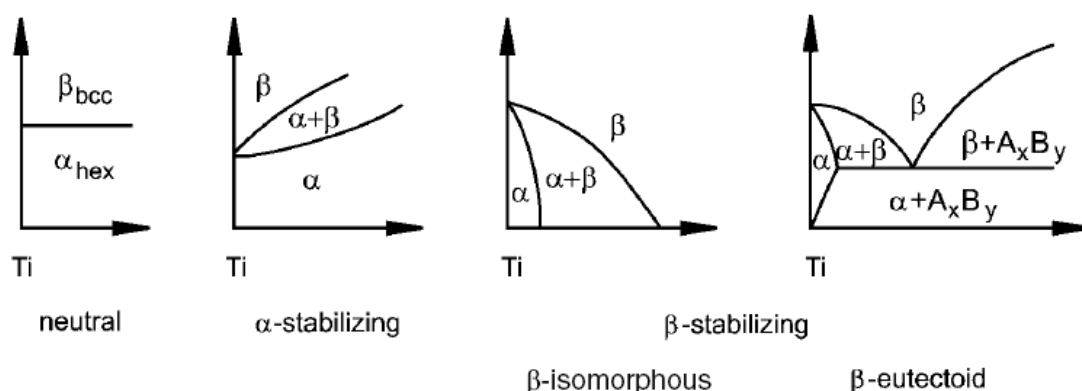


Figura II.4: Repercusión de cada tipo de elemento aleante sobre el diagrama de equilibrio de fases del titanio [9].

Los principales elementos químicos aleantes que favorecen la formación de cada tipo de fase se recogen en la Tabla II.1.

Elementos α -estabilizadores	Elementos neutros	Elementos β -estabilizadores	
		β -isomorfos	β -eutectoides
Al, O, C, N	Zr, Sn	Mo, V, Ta, Nb	Cu, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, H, Si
Tipo de aleación			
Fase α	Fase α/β		Fase β
	Fase Casi- α	Fase Casi- β	

Tabla II.1: Principales elementos químicos, según su tipo, que favorecen la formación de los distintos tipos de fases [9].

II.3.1. Aleaciones con microestructura α .

Las aleaciones α son muy utilizadas en la ingeniería de procesos químicos [1]. Las aleaciones con microestructura α (entre ellas el titanio comercialmente puro (c.p.)), son en general las aleaciones que mejor propiedades de corrosión-resistencia presentan; la mayoría de ellas tienen una buena soldabilidad. Las aleaciones α suelen tener un alto contenido en Al, que contribuye a la mejora de la resistencia a oxidación a altas temperaturas [8]. Las aleaciones α no pueden ser tratadas térmicamente para desarrollar unas mejores propiedades

mecánicas debido a que son aleaciones monofásicas, las cuales no pueden aprovecharse de las ventajas de tener algo de fase β [8].

II.3.2. Aleaciones con microestructura α/β .

La adición de ciertos elementos aleantes (ver Tabla II.1) al titanio c.p., pueden provocar un cambio en la microestructura de la aleación, de manera que empiecen a aparecer zonas en las que se tenga una combinación de fase α y fase β ; precisamente en esas zonas, es posible aplicar tratamientos térmicos para modificar las propiedades.

Las aleaciones α - β , tratadas adecuadamente, tienen una excelente combinación de resistencia y ductilidad, siendo más resistentes que las aleaciones α o que las aleaciones β [8].

Tipo de Aleación		Aleaciones más comunes
Aleaciones α		Ti 'puro' (comercialmente puro (c.p.)) Ti-5Al-2.5Sn
Aleaciones α/β	Casi- α	Ti-5Al-6Sn-2Zr-1Mo-0.2Si Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo Ti-8Al-1Mo-1V
	α - β	Ti-6Al-4V Ti-6Al-6V-2Sn Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo
	Casi- β	Ti-8Mn
Aleaciones β		Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn Ti-13V-11Cr-3Al

Tabla II.2: Aleaciones más comunes de cada tipo microestructural [8].

II.3.3. Aleaciones con microestructura β .

El beneficio más importante proporcionado por una microestructura β es un aumento de la conformabilidad con respecto a las microestructuras α y α - β [8].

Sin embargo, la aplicación de las aleaciones β está limitada por su peso específico relativamente alto, su modesta soldabilidad y su pobre comportamiento a oxidación [9].

II.3.4. Aleaciones para aplicaciones de alta temperatura.

Las aleaciones más interesantes hoy en día para aplicaciones de alta temperatura se encuentran dentro de las aleaciones de tipo α - β (más concretamente de tipo casi- α), y son básicamente tres [1]: Ti-6242 (Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo), IMI-685 (Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.25Si) [10] e IMI-834 (Ti-5.5Al-0.5Sn-4Zr-0.7Nb-0.5Mo-0.4Si-0.06C) [10]. Las propiedades de dichas aleaciones vienen descritas en la Tabla II.3.

Aleación	E [GPa]	$\sigma_{0.2}$ [MPa]	Tensión de rotura [MPa]	Elongación (%)	K_{IC} [MPa·m ^{1/2}]	Temperatura máxima [°C]
Ti-6242	114	940	980	16	55	500
IMI 685	120	910	1020	11	65	500
IMI 834	120	950	1050	12	45	550

Tabla II.3: Algunas propiedades mecánicas de las aleaciones más importantes indicadas para aplicaciones de alta temperatura [1].

Todos los motores de los aviones modernos tienen partes del compresor que operan en el rango de temperaturas (325°C - 575°C) y se emplea en ellos alguna de la aleación mostrada en la Tabla II.3 (especialmente en los rotores) [1]. En el apartado II.4.1 de este documento pueden verse más aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales del titanio.

Las investigaciones de Seagle, Hall y Bomberger en la década de 1970, fueron de gran importancia para la mejora del comportamiento de aleaciones de titanio a alta temperatura, ya que demostraron que alear con sólo un 0.1% de silicio mejoraba sustancialmente el comportamiento de fluencia de la aleación Ti-6242 [9]. En la Figura II.5 se puede apreciar la variación del comportamiento a fluencia de la aleación Ti-6242 en función del contenido de Si en dicha aleación.

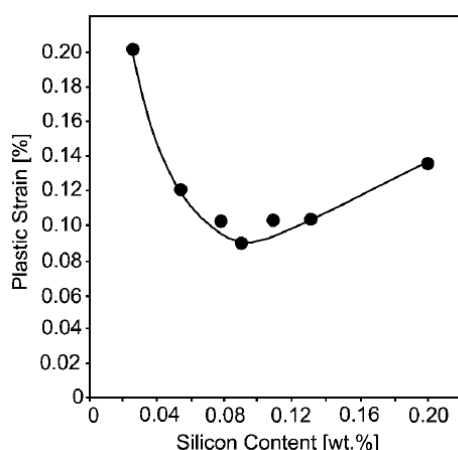


Figura II.5: Variación del comportamiento a fluencia de la aleación Ti-6242 en función del contenido de silicio [9].

II.3.5. Aleación Ti-6Al-4V.

Dado que en la experimentación del presente proyecto se hace uso casi exclusivo de la aleación de titanio Ti-6Al-4V, se ha decidido dedicar un apartado de este capítulo a dicha aleación.

La aleación Ti-6Al-4V es, con diferencia, la aleación de titanio más común, abarcando más del 50% del total de uso del titanio, siendo su temperatura de servicio recomendada de aproximadamente 350°C [11]. Pertenece a la categoría de metales no ferrosos y, como se comentó anteriormente, la aleación Ti-6Al-4V (denominada también Ti grado 5, según norma ASTM) es de tipo α/β , ya que el aluminio (Al) es un elemento estabilizante de la fase α , mientras que el vanadio (V) estabiliza la fase β , favoreciendo que ésta sea estable a menor temperatura [12]. Es la aleación de titanio más utilizada en aplicaciones biomédicas, ya que presenta un alto grado de biocompatibilidad [13] y es extensamente utilizada como material estructural, debido a sus excelentes propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión [9]; sin embargo, el titanio expuesto al aire o al agua a temperatura ambiente, forma espontáneamente en su superficie una fina capa de óxido de 2nm a 7nm de espesor, la cual conduce a unas pobres propiedades tribológicas, que pueden mejorarse sometiendo el material a oxidación térmica en distintas atmósferas de oxígeno [14], o bien, por medio de diferentes procesos de endurecimiento, como son nitruraciones mediante implantación iónica o mediante difusión de nitrógeno [13].

En la Tabla II.4 vienen recogidas las propiedades generales más importantes de la aleación Ti-6Al-4V (son datos aproximados, ya que dependen del método por el cual se haya obtenido la aleación, pero sirven para tener una idea orientativa).

Propiedades generales de la aleación Ti-6Al-4V			Comentarios
Propiedades físicas	Densidad [g/cm ³]	4.43	-
	Dureza Rockwell C	36	-
Propiedades mecánicas	Dureza Brinell	334	a partir de Rockwell C
	Dureza Vickers	349	a partir de Rockwell C
	Resistencia mecánica a tracción [Mpa]	950	-
	Límite elástico a tracción [Mpa]	880	-
	Deformación en la rotura	14%	-
	Reducción de área en la rotura	36%	-
	Módulo de elasticidad [GPa]	113.8	-
	Límite elástico a compresión [MPa]	970	-
	Coefficiente de Poisson []	0.342	-
	Tenacidad de fractura [MPa·m ^{1/2}]	75	-
	Módulo de rigidez transversal [GPa]	44	también llamado: módulo G, módulo de corte o módulo de cizalladura
	Resistencia a cortante [Gpa]	550	-
Propiedades eléctricas	Resistividad eléctrica [nΩ·m]	1780	-
Propiedades térmicas	Coefficiente de dilatación térmica lineal [μm/(m·°K)]	8.6	Válido en el rango de temperaturas: 20°C - 100°C
	Coefficiente de dilatación térmica lineal [μm/(m·°K)]	9.2	Media en el rango de temperaturas: 20°C - 315°C
	Coefficiente de dilatación térmica lineal [μm/(m·°K)]	9.7	Media en el rango de temperaturas: 20°C - 650°C
	Calor específico [J/(kg·°K)]	526.3	-
	Conductividad térmica [W/(m·°K)]	6.7	-
	Punto de fusión [°C]	1604 - 1660	-
	Temperatura de 'solidus' [°C]	1604	-
	Temperatura de 'liquidus' [°C]	1660	-
	Temperatura β-'transus' [°C]	980	-

Tabla II.4: Propiedades generales más importantes de la aleación Ti-6Al-4V [15].

II.4. Aplicaciones.

Las aplicaciones del titanio y sus aleaciones hoy en día son muy extensas y siguen creciendo a gran velocidad a medida que pasa el tiempo.

Por clasificarlas de alguna manera, se van a dividir todas esas aplicaciones en cuatro grandes bloques, a saber, aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales, aplicaciones en biomateriales, aplicaciones en ambientes corrosivos y otras aplicaciones generales relevantes.

II.4.1. Aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales.

Una alta resistencia específica, una buena resistencia a la vida en fatiga y fluencia y una gran resistencia a la fractura son algunas de las características más importantes que hacen del titanio el metal preferido para aplicaciones aeroespaciales [4]. En la Figura II.6 se puede ver la cantidad de titanio empleada en la construcción de diversos aviones comerciales (principalmente en aplicaciones de fuselaje y motores) en relación al total del peso operativo en vacío de los mismos, observándose también un mayor uso proporcional de titanio en los modelos de aviones más nuevos.

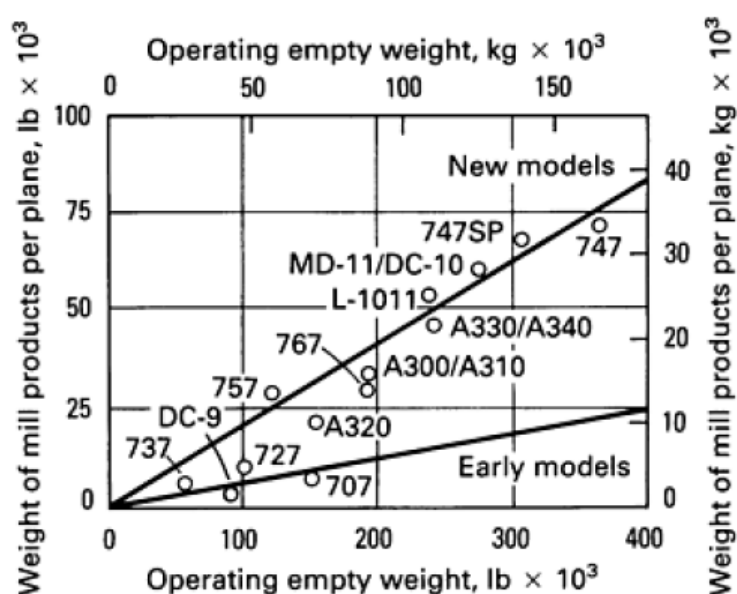


Figura II.6: Relación aproximada entre el peso de titanio utilizado y el peso total operativo en vacío para diversos aviones comerciales [4].

La aleación comercial más importante, como ya se dijo, es la aleación Ti-6Al-4V, una aleación de tipo α/β con una buena combinación de resistencia y ductilidad. Puede ser endurecida por envejecimiento, siendo una de las aleaciones más polivalentes en cuanto a aplicaciones se refiere. Es utilizada en su mayoría para álabes de compresores y para discos de motores de turbina de gas de aviones. También es utilizada para carcasas de motores de cohetes, piezas forjadas estructurales, álabes de turbinas de vapor, etc. [5].

Otras aleaciones importantes de tipo α/β son: Ti-3Al-2.5V, Ti-6Al-6V-2Sn y Ti-10V-2Fe-3Al; estas aleaciones tienen buena resistencia mecánica y ductilidad moderada, pero hay que tener en cuenta que, a medida que introducimos elementos β -estabilizadores en la aleación, se empeora su soldabilidad. La aleación Ti-3Al-2.5V es más fácil de fabricar que la Ti-6Al-4V, y se usa principalmente para tuberías hidráulicas sin soldaduras en aeronaves. La aleación Ti-6Al-6V-2Sn es utilizada para algunas piezas forjadas de aeronaves, por tener más resistencia

que la Ti-6Al-4V. La aleación Ti-10V-2Fe-3Al es más fácil de forjar a bajas temperaturas que la aleación Ti-6Al-4V, ya que contiene más elementos β -estabilizadores y tiene una alta tenacidad a la fractura, y además, se puede endurecer moderadamente, por lo que se espera que esta aleación se use en piezas forjadas de estructuras de aviones, para sustituir al acero a temperaturas inferiores a 300°C [5].

La única aleación de tipo α con importancia comercial es la Ti-5Al-2.5Sn; es soldable, tiene una buena estabilidad a altas temperaturas y una buena resistencia a la oxidación. Se utiliza para piezas de forja y chapa metálica y también en compresores de motores de aviones, debido, precisamente, a su buena soldabilidad.

Las aleaciones de tipo casi- α más importantes, comercialmente hablando, son la Ti-8Al-1Mo-1V y la Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo; estas aleaciones, presentan la alta resistencia de las aleaciones α , una buena resistencia a la fluencia y una excelente soldabilidad. La aleación Ti-8Al-1Mo-1V se utiliza para los álabes del compresor de las turbinas de gas, por su alto límite elástico y su resistencia a fluencia, pero sin embargo, puede presentar problemas de fragilidad. La aleación Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo también se utiliza en álabes de compresores y en discos de motores de aviones, pero su límite de temperatura de servicio (unos 470°C) es algo mayor que el de la aleación Ti-8Al-1Mo-1V [5]. En la Figura II.7 se pueden observar algunas partes construidas con titanio en el avión de combate F-22 Raptor.

Las aleaciones de tipo β no han tenido gran éxito desde un punto de vista comercial. A pesar de que son aleaciones con una alta resistencia, tienen fases intermetálicas que las fragilizan. Estas aleaciones son metalúrgicamente inestables y tienen poca utilidad práctica por encima de los 250°C [5].

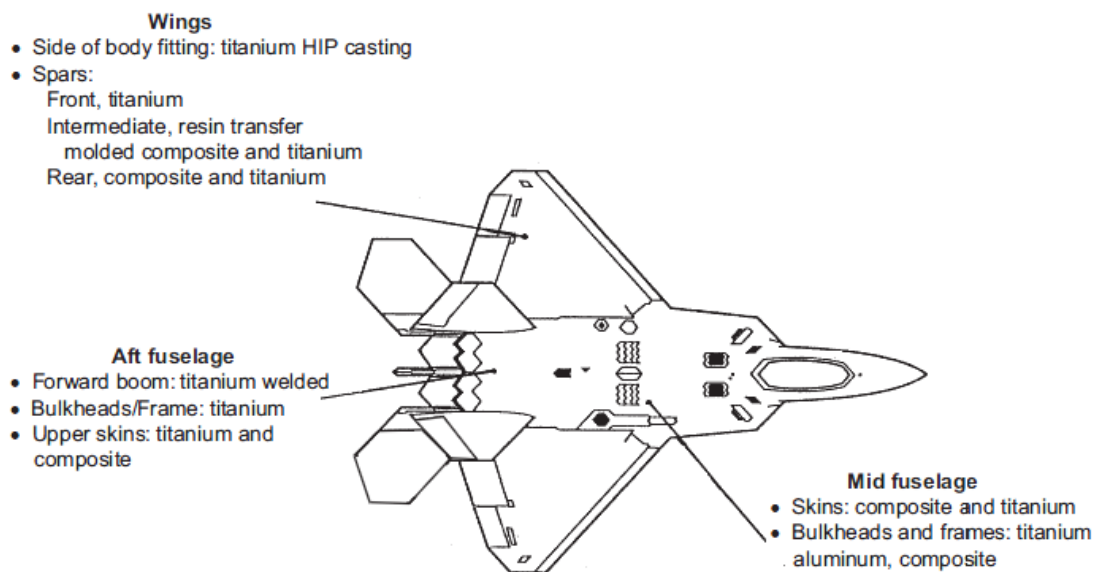


Figura II.7: Representación de algunas áreas fabricadas de titanio en el avión de combate F-22 Raptor [8].

II.4.2. Aplicaciones en biomateriales.

Por otra parte, el titanio es ampliamente utilizado en aplicaciones biomédicas, como implantes quirúrgicos (ver Figura II.8) y prótesis. El valor del titanio en aplicaciones biomédicas radica en su resistencia a la corrosión por los fluidos corporales y su biocompatibilidad. Las aleaciones de titanio se utilizan en aplicaciones biomédicas que van desde componentes para corazones artificiales, hasta implantes de cadera y rodilla. Los implantes de titanio preparados especialmente con superficies porosas promueven el crecimiento interno del hueso, dando lugar a enlaces hueso-implante más fuertes y duraderos.

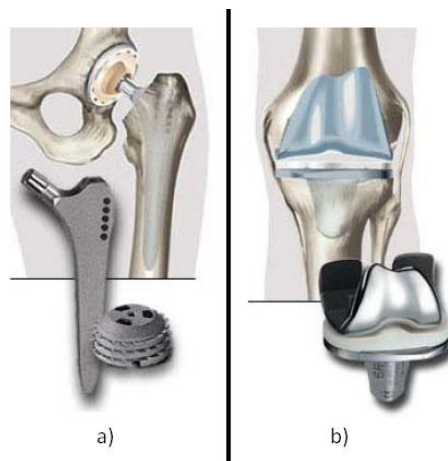


Figura II.8. Implantes hechos de titanio; a) Implante de cadera (el vástago se fabrica con una aleación de titanio). b) Implante de rodilla (el plato tibial puede estar fabricado con una aleación de titanio). [16].

Una aplicación biomédica reciente para las aleaciones de titanio es el uso de alambre de la aleación Ti-15Mo-5Zr-3Al para suturas y para la fijación de implantes. Con el alambre de titanio se elimina la corrosión galvánica que se puede producir cuando los implantes de titanio entran en contacto con otros materiales para implantes, tales como aceros inoxidable y aleaciones de base cobalto [4].

II.4.3. Aplicaciones en ambientes corrosivos.

Para aplicaciones en medios corrosivos, es mucho más comúnmente utilizado el titanio comercialmente puro que las aleaciones de titanio, especialmente cuando la elevada resistencia no es un requisito. Un ejemplo de ello es la utilización de titanio c.p. en las plantas desalinizadoras de agua marina. La economía es, a menudo, el factor decisivo en la selección del titanio como material a utilizar en aplicaciones de corrosión [4].

Es también muy utilizado el titanio para procesos químicos y petroquímicos; el uso del titanio (incluyendo todo tipo de recipientes, bombas, columnas de fraccionamiento, válvulas, etc.) es esencial para la fabricación de ciertos productos químicos. La Figura II.9 muestra dos aplicaciones típicas del titanio comercialmente puro.

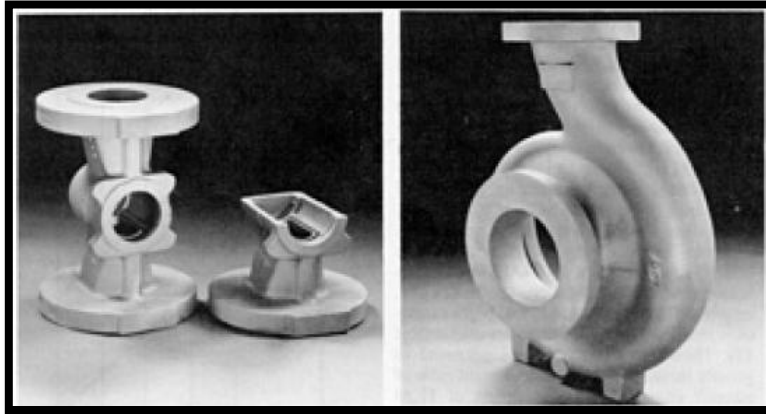


Figura II.9: Algunas aplicaciones del titanio comercialmente puro. A la izquierda, el cuerpo de una válvula; a la derecha, el cuerpo de una bomba [4].

El titanio encuentra aplicaciones también en la producción de energía y su almacenamiento, como intercambiadores de calor de placas, condensadores y tuberías (incluyendo las tuberías por las que circula agua del mar cuando se necesita ésta para refrigeración). En las plantas generadoras de energía, es también utilizado el titanio para los álabes de las turbinas de vapor y para los anillos de retención de los generadores. Otra aplicación importante se da en los condensadores principales de las centrales nucleares, que deben permanecer libres de fugas. Una aplicación relativamente nueva del titanio es la de emplearlo para el proceso de desulfuración de gases de combustión, ya que el azufre crea un ambiente muy corrosivo, por lo que se necesitan materiales (como el titanio) que se comporten bien en dichos ambientes [4].

II.4.4. Otras aplicaciones de interés.

Las propiedades únicas del titanio lo convierten en un metal muy atractivo a los diseñadores en una gran variedad de industrias. El titanio es todavía relativamente caro en comparación con el acero y el aluminio, pero se espera que, dado que su uso es cada vez mayor, los costes de producción se vayan reduciendo, resultando esto en un crecimiento de la diversidad de aplicaciones.

Ya hay algún fabricante de automóviles que está investigando la utilización del titanio para el sistema de válvulas y para los muelles de la suspensión; sin embargo, ningún fabricante

ha utilizado todavía el titanio en sus modelos de producción [4]. Las partes del automóvil hechas de titanio consideradas con mayor potencial comercial son las válvulas y los retenes de éstas. Los automóviles de competición han hecho un extenso uso del titanio en piezas del motor, en el sistema de transmisión, componentes de la suspensión, bielas, etc.

Otras aplicaciones del titanio pueden verse en la arquitectura; arquitectos japoneses han utilizado titanio como material de construcción desde hace algún tiempo. Un ejemplo de ello es el techo del Acuario Municipal de Kobe, que utiliza aproximadamente 11 toneladas de titanio que, siendo más costoso que el acero inoxidable, se considera rentable en las estructuras construidas en las zonas tropicales y otras áreas, donde los edificios están expuestos a fuertes y calientes vientos marítimos, teniendo que soportar ambientes relativamente más corrosivos que en otras zonas.

Otra serie de las múltiples utilidades del titanio son: herramientas (llaves inglesas, alicates, tijeras), muelles y bridas (aleaciones Ti-Ni), recipientes utilizados para el procesado de alimentos, superconductores (alambres de aleación Ti-Nb para la fabricación de potentes electroimanes, rotores de generadores superconductores), joyería y relojería, monturas de gafas, aplicaciones en el campo de la óptica (obturadores de cámaras), equipamiento deportivo (cuadros de bicicletas, raquetas de tenis, cabezas de palos de golf, piezas de alpinismo como ganchos y tornillos, componentes de trineos) e incluso instrumentos musicales [4].

II.5. Actuales y futuras tendencias del titanio.

El mercado del titanio representa una parte muy pequeña del mercado global de metales. Del total del titanio producido, el 45% se destina a aplicaciones aeronáuticas, el 45% a aplicaciones industriales en las que es necesaria una alta resistencia a la corrosión y el 10% restante se destina a otras aplicaciones creadas por nuevos mercados emergentes [17].

El titanio tiene competidores en la industria aeronáutica (como la fibra de carbono a bajas temperaturas y las superaleaciones a altas), y también los tiene en la industria automovilística (como las aleaciones férreas), y, dado que su precio es notablemente mayor que los de sus competidores, resulta difícil pensar que el titanio pueda tener un crecimiento apreciable de su cuota de mercado a corto plazo [17].

Por otra parte, las oportunidades del titanio pulvimetalúrgico a corto plazo emergerán en pequeños nichos de mercado. Las mayores oportunidades de crecimiento se prevén en áreas como la industria médica [18], [19], artículos deportivos [20], y hasta cierto punto, la industria aeroespacial y militar [21]. A grandes rasgos, la industria pulvimetalúrgica del titanio no es demasiado empleada hoy en día debido al alto coste de la fabricación de los polvos; no obstante, se está haciendo un gran esfuerzo de investigación por rebajar dicho coste, de manera que pueda empezar a ser más viable, económicamente hablando, en un futuro a medio plazo.

Capítulo III. PULVIMETALURGIA Y TRATAMIENTOS.

La experimentación asociada al presente proyecto partió de polvo de aleación Ti-6Al-4V, por lo que se comenzará en este capítulo con unas nociones básicas sobre la pulvimetalurgia o metalurgia de polvos (P/M), (*Powder Metallurgy*).

III.1. Metalurgia de polvos (P/M).

El uso de los metales en polvo se remonta a varios centenares de años atrás, pero fue apenas en el siglo pasado cuando, debido principalmente a los avances tecnológicos de la segunda guerra mundial, la industria de la pulvimetalurgia se creó como tal. Desde entonces y gracias a sus continuos avances, la calidad y utilidad de sus productos ha crecido más rápidamente que cualquier otro proceso de manufactura de piezas metálicas [22].

La pulvimetalurgia se define como la tecnología de conformado que permite obtener componentes metálicos a partir de polvos [23].

En líneas generales, algunas de las principales ventajas del conformado de una pieza por pulvimetalurgia son las siguientes [23]:

- Eliminación o minimización del mecanizado.
- Eliminación o minimización de pérdidas de material en forma de chatarra.
- Mantenimiento de las tolerancias dimensionales.
- Buen acabado superficial.
- Posibilita la fabricación de piezas con geometría complicada, siendo inviable por otros métodos convencionales.
- Adecuado para la fabricación de un elevado volumen de piezas.

Algunos de los principales inconvenientes de la metalurgia de polvos se enumeran a continuación [23]:

- Alto coste para pequeñas producciones.
- Presencia de porosidad que suele disminuir las propiedades mecánicas del material, principalmente la tenacidad.

Los cuatro principales pasos para la fabricación de piezas por vía pulvimetalúrgica son: producción de polvos, mezclado de polvos, compactación de polvos y sinterización; no obstante, en la Figura III.1 se muestra un esquema con los pasos generales de la P/M, incluyendo los pasos anteriormente citados y algunos pasos opcionales más.

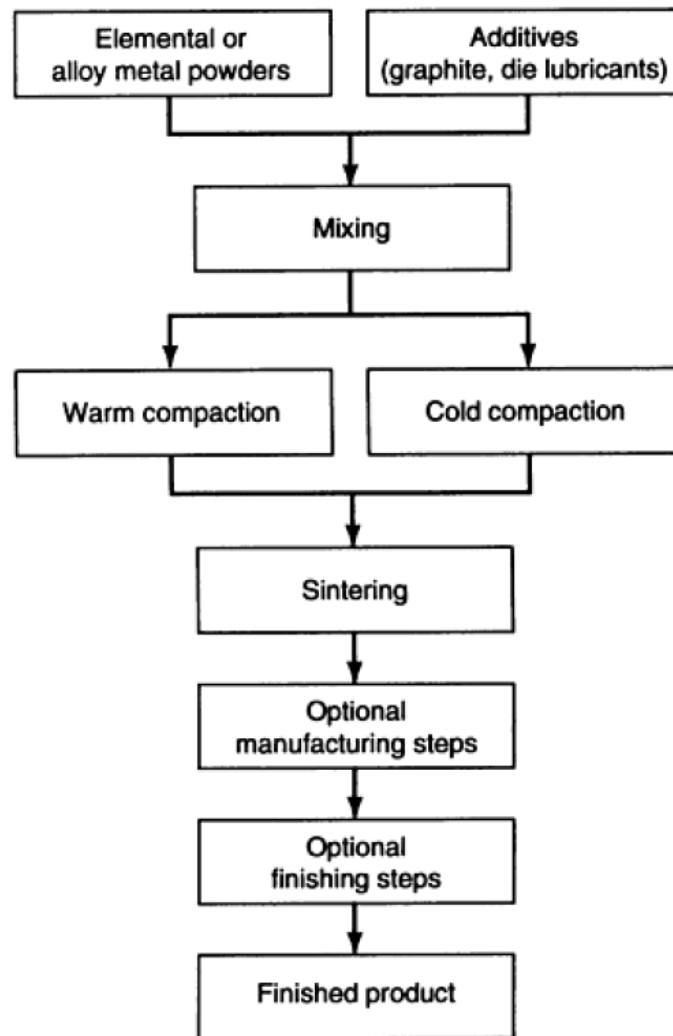


Figura III.1: Pasos generales en el proceso de la P/M [24].

No obstante, la pulvimetalurgia representa un pequeño porcentaje en la industria del titanio, debido, entre otras cosas, a que tradicionalmente el mayor consumidor de titanio ha sido la industria aeronáutica, la cual ha desarrollado materiales con un grado de fiabilidad que es difícil de alcanzar con materiales pulvimetalúrgicos. Por si fuera poco, el alto coste de los polvos de titanio no suele estar justificado en aplicaciones que no sean aeronáuticas y/o aeroespaciales [17].

III.1.1. Obtención de polvos.

Uno de los principales retos de la industria P/M del titanio es conseguir polvo económico y apto para ser procesado por las distintas técnicas pulvimetalúrgicas. Los productores de polvo tienen que ser capaces de garantizar una calidad uniforme del polvo, ya

que pequeñas variaciones de composición o de morfología pueden influir notablemente en el procesamiento del material y en las propiedades finales de los componentes fabricados [17].

Todo el proceso de la industria de la metalurgia de polvos tiene su comienzo con los procesos por los cuales se fabrican los polvos metálicos. Hay gran variedad de procesos para producir polvos de metales; la Figura III.2 representa un esquema general con los procesos más importantes.

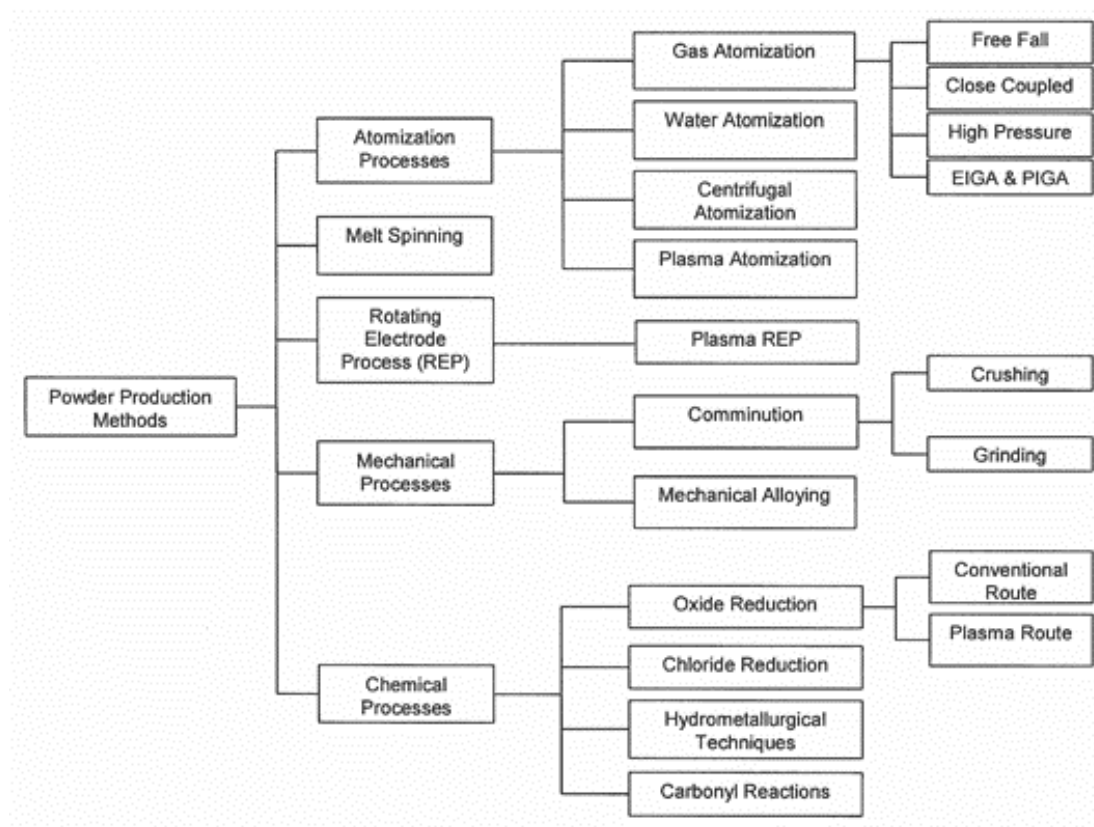


Figura III.2: Variedad de procesos de fabricación de polvos [25].

Los procesos mediante los cuales tiene lugar la gran mayoría de la producción de polvos de titanio son el de reducción química, el proceso hidróxido/dihidróxido y el de atomización con gas.

El principal y más comúnmente utilizado proceso para la obtención de polvo de titanio por **reducción química** es el denominado proceso Kroll (para más detalles acerca de este proceso, consultar el apartado II.2.2.1 de este documento).

El proceso **hidróxido o dihidróxido (HDH)** está basado en la interacción reversible del titanio y el hidrógeno; el titanio tiene una alta afinidad por el hidrógeno, por lo que se hidrogena fácilmente. El titanio hidrogenado es muy frágil y se puede obtener polvo muy fino. El tamaño de las partículas conseguidas por este método suele estar comprendido en el rango

60 μ m - 140 μ m. Este proceso se emplea para obtener aleaciones como la Ti-6Al-4V y la Ti-6Al-4V-2Sn [26].

En el proceso de **atomización**, el metal fundido es separado en pequeñas gotas que luego son congeladas rápidamente antes de que entren en contacto entre ellas o con una superficie sólida. Los dos principales métodos para desintegrar la delgada corriente de metal fundido y solidificar sus partículas son:

- Atomización con gas: consiste en someter a la corriente de metal fundido al impacto de fuertes golpes de gas (generalmente aire, nitrógeno o argón).
- Atomización con líquido: consiste en someter a la corriente de metal fundido al impacto de fuertes golpes de líquido (generalmente agua).

Variando diferentes parámetros del proceso se puede controlar el tamaño de las partículas. En la Figura III.3 se puede observar un esquema del proceso de atomización con líquido (agua concretamente).

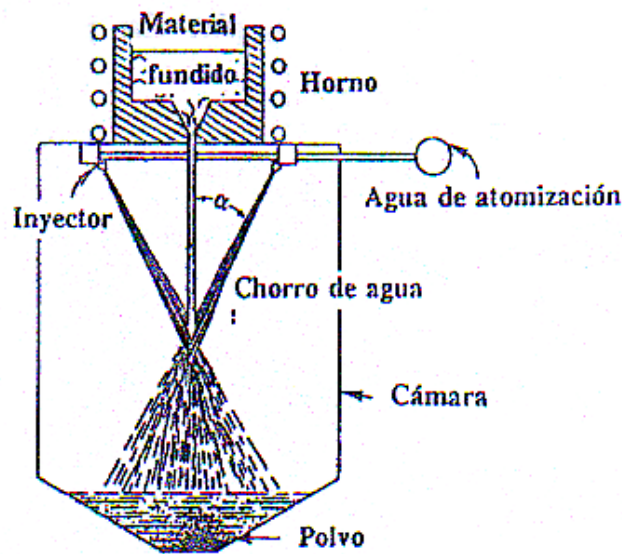


Figura III.3: Esquema del proceso de atomización con agua [23].

El polvo producido por la técnica de atomización con gas es esférico y el tamaño de las partículas depende de los compuestos, pero suele estar en el rango 100 μ m – 500 μ m.

Por otro lado, se ha desarrollado un proceso de atomización con gas para el titanio, en el cual, mientras una barra de titanio puro o aleación funde, chorros de gas (generalmente argón o helio) desintegran el metal fundido transformándolo en gotas, las cuales solidifican mientras están girando en la cámara de atomización. El polvo resultante en este caso es fino, con un tamaño medio de partículas de 70 μ m aproximadamente. Este proceso ha sido utilizado para la

obtención de titanio comercialmente puro y para la obtención de aleaciones como la Ti-6Al-4V [26].

Recientemente, se está empleando también un método para la obtención de polvos metálicos denominado **aleación mecánica**; consiste un proceso de molienda a elevada energía mediante el cual se producen materiales con composiciones y microestructuras singulares y, generalmente, implica una mezcla de polvos y un afinamiento en un contenedor bajo atmósfera de argón. Las aleaciones se forman tras la soldadura, fractura y una nueva soldadura de las partículas, consiguiendo una microestructura extremadamente fina y homogénea [27]. Es una técnica para producir aleaciones intermetálicas y compuestos como la aleación Ti-6Al-4V.

Investigaciones realizadas [28] reflejan cómo la obtención de polvos de titanio y sus aleaciones por medio de la aleación mecánica, en contraste con el método de atomización por gas, introduce carburos y óxidos que causan un incremento de la resistencia, una mayor dureza y una menor ductilidad.

III.1.2. Clasificación de polvos.

La pulvimetalurgia en general, y en particular la del titanio, se puede dividir en dos grandes categorías: mezclas elementales (BE, (*Blended Elemental*')) de polvos y polvos prealeados (PA, (*Prealloyed*')).

Por norma general, las propiedades mecánicas de los productos de titanio P/M dependen de la composición de la aleación, de la densidad relativa¹ alcanzada y de la microestructura final de los compactos. A su vez, la densidad y la microestructura dependen de la pureza del polvo, de la técnica de consolidación elegida y de los tratamientos posteriores, como por ejemplo, un segundo proceso de compactación o un tratamiento térmico adicional [23].

III.1.2.1. Mezclas elementales (BE) de polvos.

Se trata de una mezcla de polvos elementales, la cual puede estar formada por polvos de un único material o de varios, sometida a una compactación uniaxial o isostática en frío (CIP), para su posterior sinterización, con el objetivo de aumentar su densidad y homogeneizar su estructura. El polvo más comúnmente utilizado es el de esponja de titanio, obtenida, generalmente, mediante el proceso de Kroll (anteriormente explicado en el apartado II.2.2.1).

¹ Cuando se hace referencia a densidad relativa en este documento, se refiere al porcentaje del volumen del compacto que es ocupado por el material. El resto del volumen hasta completar el balance serían gases (posiblemente aire) contenidos en el compacto en forma de poros.

Los compactos de mezclas elementales de polvos tienen una densidad relativa en verde comprendida entre el 85% y el 90%, y después de la sinterización en vacío, esta densidad pasa a alcanzar valores comprendidos entre el 95% y el 99%. Aunque un 99% es un valor elevado de densidad relativa, un 1% de porosidad residual afecta negativamente a las propiedades de fatiga y de fractura del material. Por ello, a veces, se somete la pieza a operaciones de post-sinterizado, con el objetivo de obtener valores de densidad relativa del 99.8% y así mejorar sus propiedades. Sin embargo, es imposible eliminar la porosidad por completo [23].

III.1.2.2. Polvos prealeados (PA).

Esta técnica está basada en una consolidación en caliente de polvos prealeados previamente [4].

Mientras que en la técnica de BE de polvos se producían y usaban compactos de un rango relativamente amplio de densidades relativas (entre el 95% y el 99%), en la técnica de polvos PA sólo son admisibles compactos con el 100% de densidad relativa [4].

Los polvos empleados por esta técnica se pueden obtener mediante atomización con gas. Una mala obtención de los polvos, es decir, que contengan impurezas, repercutirá negativamente en las propiedades, especialmente en la resistencia de vida en fatiga; con un buen control en el proceso de obtención de polvos, los compactos P/M obtenidos a partir de polvos PA pueden llegar a tener un comportamiento en fatiga similar al de los materiales convencionales [23].

Comparando la técnica de mezcla elemental de polvos con la técnica de polvos prealeados, se puede decir, en general, que la técnica de mezcla elemental de polvos permite la producción de piezas a un coste menor, pero las piezas alcanzan una menor densidad relativa y por tanto, en general, unas menores propiedades mecánicas; en la técnica de mezcla elemental de polvos se suele emplear el hierro, el cobre y demás metales pesados. La técnica de polvos prealeados, al tener mayor densidad relativa, es más utilizada para la fabricación de aleaciones con elevadas propiedades mecánicas (las cuales son más adecuadas para aplicaciones aeronáuticas/aeroespaciales), utilizando elementos como el níquel, el aluminio o el berilio. La pulvimetalurgia del titanio abarca ambas técnicas [4].

III.1.3. Mezclado de polvos

En la etapa del mezclado se debe alcanzar una mezcla homogénea de los materiales y añadir el lubricante. La principal función del lubricante es la de reducir la fricción entre el polvo metálico y las superficies de las herramientas utilizadas en el proceso. Además, el lubricante debe favorecer el deslizamiento punzón-matriz durante la compactación, y así, ayudar a conseguir una densidad uniforme en todo el compactado. Asimismo, el lubricante ayuda

también a la eyección del compactado, minimizando la posibilidad de formación de grietas [22].

III.1.4. Compactación de polvos

La mezcla es introducida en un molde de acero o carburo rígido y presionada para obtener la forma deseada. La presión a la cual se somete la mezcla durante esta etapa suele variar entre los 150 MPa y los 900 MPa. La mezcla debe ser presionada lo suficiente para que soporte la fuerza de la eyección del molde y también para que pueda ser manipulada antes del sinterizado. El compactado es una etapa muy importante, ya que la forma y las propiedades mecánicas finales de la pieza están fuertemente relacionadas con la densidad alcanzada al presionar y ésta puede variar mucho en dicha etapa, en mayor o menor cantidad según el proceso utilizado para la compactación. Debido a que los polvos metálicos bajo presión no se comportan como líquidos, la presión no es transmitida uniformemente por el molde, por lo que la densidad tampoco es uniforme; además, podría haber fugas (en mayor o menor medida según proceso empleado) de material durante la compactación por falta de hermeticidad, lo que induciría una menor uniformidad de densidad en la pieza. Por esto, la obtención de buenas densidades en la pieza depende en un alto grado del diseño de la herramienta que aplica la presión [22].

Los métodos utilizados para el proceso de compactación son variados; en el presente documento, sólo se detallarán procesos de compactación mediante aplicación de presión, debido a que en la experimentación de este proyecto se utilizó uno de ellos.

Los procesos de compactación con aplicación de presión más importantes son: compactación uniaxial y compactación isostática.

III.1.4.1. Compactación uniaxial.

En el caso de la compactación uniaxial, las dos variantes más importantes son la compactación uniaxial de simple efecto y la de doble efecto. En los dos casos se produce el llenado de la matriz por gravedad.

En el caso de la compactación uniaxial de simple efecto, el punzón superior aplica presión a la mezcla una vez que ésta ha sido vertida sobre la matriz. Después de la compactación, el punzón superior se retira y el punzón superior sube para la extracción de la muestra (ver Figura III.4). Como ya se mencionó anteriormente, uno de los problemas de este proceso es que no se consigue una densidad uniforme en la pieza, decreciendo ésta en la dirección y sentido de avance del punzón en la fase de aplicación de presión.

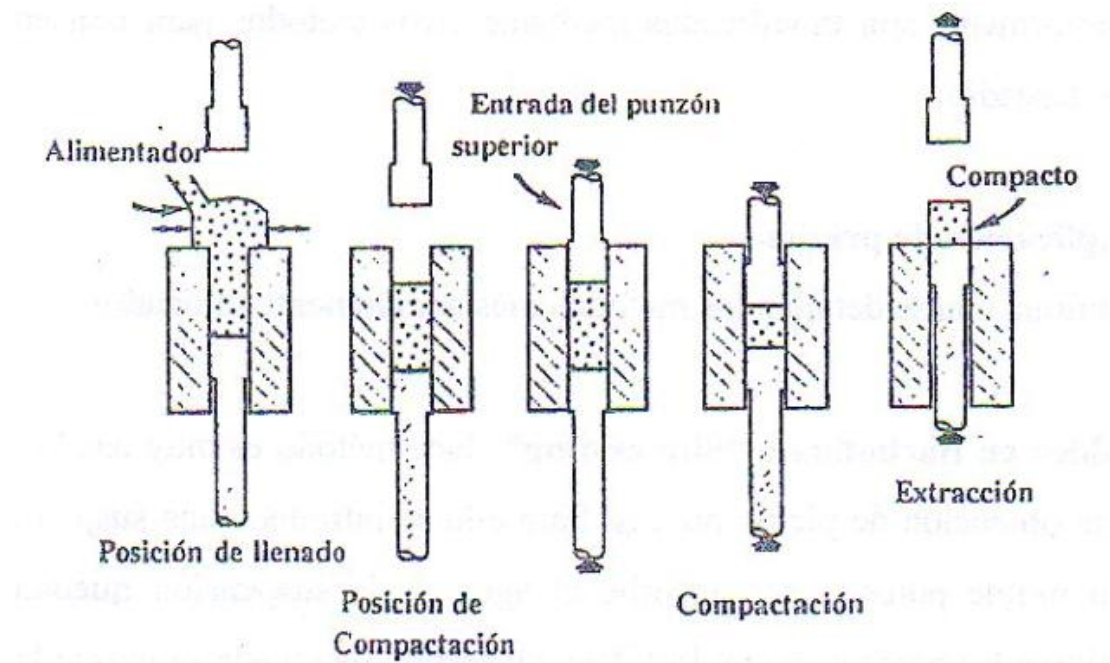


Figura III.4: Proceso de compactación uniaxial [23].

En el caso de compactación de doble efecto el proceso es muy similar, con la diferencia de que tanto el punzón superior como el punzón inferior aplican presión sobre la pieza. Es un método un poco más complejo que el de simple efecto, pero se obtiene una densidad más homogénea, ya que, al ser la aplicación de presión por ambos lados, la densidad es aproximadamente igual en las dos caras de la pieza, pero menor (simétricamente) a medida que nos acercamos a la zona central de la pieza.

III.1.4.2. Compactación isostática.

En este tipo de compactación, la presión se transmite mediante un fluido en lugar de transmitirse mediante punzones, como ocurría en la compactación uniaxial. La presión comprime un molde donde está contenido el polvo a compactar. La principal ventaja en la compactación isostática es que se obtienen piezas con densidad uniforme. El fluido empleado suele ser agua, aunque también pueden utilizarse gases. Este método puede realizarse tanto en frío (*'Cold Isostatic Pressing'*, CIP, (Compactación isostática en frío)) como en caliente (*'Hot Isostatic Pressing'*, HIP, (Compactación isostática en caliente)).

Una gran ventaja de la compactación isostática en caliente es que no es necesaria una sinterización posterior [23].

III.1.5. Sinterización

La etapa de la sinterización es una etapa crítica para el proceso de la metalurgia de polvos. Es aquí en donde la pieza adquiere la resistencia para realizar su función ingenieril, para la cual se ha fabricado. El término sinterizado se define como el tratamiento térmico de un polvo o compactado metálico, a una temperatura inferior a la temperatura de fusión de la base de la mezcla, con el propósito de incrementar la consistencia y resistencia de la pieza, creando enlaces fuertes entre las partículas.

En este proceso ocurre una difusión atómica y las partes unidas durante el proceso de compactación se fortalecen y crecen hasta formar una pieza uniforme. Esto puede inducir un proceso de recrystalización y un incremento en el tamaño de los granos. Los poros tienden a volverse redondos y la porosidad en general, como porcentaje del volumen total, tiende a decrecer. Esta operación, casi siempre, se lleva a cabo dentro de un ambiente con atmósfera controlada y a temperaturas comprendidas entre el 60% y el 90% de la temperatura de fusión del mayor constituyente. Cuando se hace el sinterizado con mezcla de polvos, hay que tener especial cuidado en la temperatura del proceso, ya que podría superar a la temperatura de fusión de alguno de los constituyentes secundarios, por lo que se estaría haciendo un sinterizado en presencia de fase líquida.

Para obtener resultados adecuados a lo que se quiere y espera obtener, se debe prestar atención y llevar un control sobre la velocidad de calentamiento, sobre la duración del tratamiento, sobre la temperatura del proceso y, en especial, sobre la atmósfera (presión y composición de ésta), ya que las atmósferas controladas son una parte esencial en casi cualquier proceso de sinterización (previenen la oxidación y otras reacciones no deseadas en el proceso) [22].

III.2. Tratamientos.

III.2.1. Tratamientos de recubrimiento generales.

Las técnicas empleadas para recubrir son muy numerosas; en este texto, se hará referencia sólo a algunas de ellas, bien por considerarse importantes, o bien, por considerarse que tienen una mayor relación con el tratamiento de recubrimiento utilizado en este proyecto (explicado en el apartado IV.4).

La selección del proceso de recubrimiento depende del diseño del componente y su aplicación.

III.2.1.1. 'Thermal Spray Coatings'.

'*Thermal Spray*' es un término genérico para describir un grupo de procesos en los que ciertos materiales (metálicos, cerámicos y algunos polímeros) en forma de polvo, alambre o varilla se alimentan a una pistola con la que se calientan hasta una temperatura cercana (pero superior) a la de fusión. Como resultado de ello, se tienen gotas de material fundido, que son aceleradas mediante una corriente de gas y proyectadas contra la superficie a recubrir (es decir, el sustrato). Las pequeñas gotas de flujo se adhieren a la superficie y solidifican formando el recubrimiento. El espesor del recubrimiento final es, a menudo, el resultado de varias pasadas, de manera que se repite el proceso varias veces hasta alcanzar el espesor de recubrimiento deseado [29].

Una ventaja importante de los procesos de proyección mediante spray térmico es la variedad tan amplia de materiales que se pueden utilizar para hacer el recubrimiento (prácticamente cualquier material que pueda ser fundido sin descomponerse es susceptible de ser utilizado en este tipo de procesos).

III.2.1.2. 'Physical Vapor Deposition' (PVD).

Otra forma de recubrir es por medio de '*Physical Vapor Deposition*'. En esta técnica el material de recubrimiento, inicialmente en estado sólido o líquido, se vaporiza por medio de procesos físicos en iones, átomos o moléculas, sin ninguna reacción química [30].

El material vaporizado es transportado a través de un ambiente gaseoso de baja presión o en vacío hasta el sustrato, en el cual condensa. Las capas depositadas suelen tener un espesor que puede ir desde unos pocos nanómetros hasta miles de ellos. No obstante, el PVD permite formar recubrimientos multicapa, de manera que se pueden conseguir recubrimientos de gran espesor.

Existen numerosos procesos PVD y la diferencia entre ellos suele residir en la forma de vaporizar el material [31].

III.2.1.3. 'Chemical Vapor Deposition' (CVD).

Existe una gran cantidad de definiciones para CVD en la literatura publicada. Una práctica y común definición de CVD es que se trata de un complejo proceso de deposición de materiales sólidos (a alta temperatura) como resultado de una reacción química [32]. Esta deposición se va formando a partir del crecimiento ordenado de cristales en el sustrato, procediendo el material de dichos cristales del vapor que reacciona [33].

El sustrato a recubrir se calienta en una atmósfera en presencia de un componente volátil del material que reviste. Los elementos depositados lo hacen en forma de átomos, moléculas o una combinación de ambos.

A través del CVD es posible recubrir elementos metálicos y no metálicos; los metales más comúnmente depositados por CVD son molibdeno, níquel y wolframio [31].

Las reacciones que aparecen en el proceso CVD incluyen reducciones químicas, pirólisis, hidrólisis, carburización y nitrificación [29]. Pueden darse por separado o conjuntamente.

III.2.1.4. 'Diffusion coatings'.

Los recubrimientos difusivos ('diffusion coatings') consisten en la aplicación de calor a una o más capas depositadas sobre un soporte de metal [31].

Los recubrimientos por difusión se depositan, bien calentando el sustrato en una atmósfera inerte en presencia del polvo a recubrir (difusión estado-sólido) o bien, calentándolo en una atmósfera en presencia de un componente volátil del material que reviste ('out-of-contact gas-phase deposition') [29].

III.2.1.5. 'Pack cementation'.

En primer lugar, decir que el método 'pack cementation' es en realidad un método particular de 'diffusion coatings' (concretamente un método particular de difusión estado-sólido (ver apartado III.2.1.4)) pero, dado que es, sin duda, uno de los métodos de recubrimiento difusivo más ampliamente utilizado, se ha dedicado un apartado específico para su explicación.

El proceso de 'pack cementation' consiste en la inmersión o suspensión del material a recubrir en una mezcla formada por los elementos que van a ser depositados (fuente), un activador halogenado (por ejemplo, cloruro de amonio (NH_4Cl)) y un diluyente inerte (por ejemplo, alúmina (Al_2O_3)) [30].

Una vez que el sustrato y los componentes que van a formar el revestimiento están en condiciones óptimas (atmósfera inerte o de hidrógeno a una temperatura comprendida entre 900°C y 1200°C), los componentes iniciales comienzan a reaccionar entre sí, para formar una serie de precursores gaseosos, que posteriormente darán lugar al proceso difusivo-deposición química de los elementos involucrados sobre el sustrato [31].

El proceso de formación de la capa de recubrimiento por 'pack cementation' se debe a la consecución de los siguientes pasos: [34]

- 1) Generación de gases precursores en presencia del material que formará el recubrimiento.
- 2) Absorción de los gases precursores por el sustrato.
- 3) Descomposición de los gases precursores.

- 4) Alternancia de dos pasos consecutivos:
 - a) Difusión de átomos (o iones) de la superficie del sustrato y del resto de sustancias reactantes.
 - b) Transformación química de los átomos, dando lugar a la capa de recubrimiento por medio de la participación de los átomos difusivos procedentes de la superficie del sustrato y del resto de componentes.

Para aclarar el concepto de formación de capas de recubrimiento por '*pack cementation*', se presenta en la Figura III.5 un modelo simplificado de dos componentes involucrados en el proceso: un sustrato (sustancia A) y un material que va a recubrir al sustrato (sustancia B).

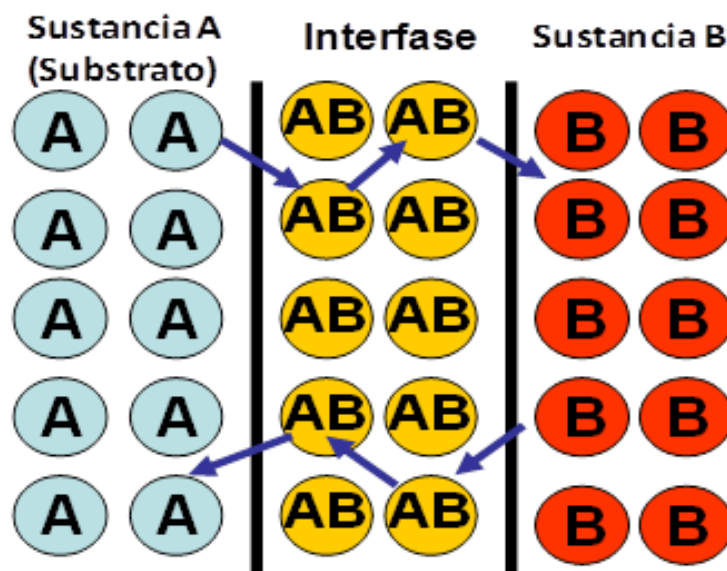


Figura III.5: Proceso de difusión de átomos entre el sustrato (componente A) y la sustancia que va a recubrirlo (componente B) [34].

III.2.1.6. Implantación iónica.

La implantación iónica consiste en el bombardeo de un material sólido (sustrato) con átomos ionizados de media-alta energía.

Con este método, se puede alear la capa superficial de prácticamente cualquier especie elemental que forme el sustrato. Esta aleación superficial se puede realizar con independencia de criterios termodinámicos tales como la solubilidad y la difusividad; estas ventajas, junto con la posibilidad adicional de ser un proceso a baja temperatura, han impulsado la utilización de este método en las aplicaciones en las que las limitaciones de los cambios dimensionales y la posible delaminación de los revestimientos convencionales son una preocupación [29].

III.2.2. Tratamientos superficiales sobre aleaciones de Ti y efecto halógeno.

Multitud de estudios de investigación ponen de manifiesto la existencia de varios tratamientos superficiales empleados en titanio, en aleaciones de titanio y en compuestos intermetálicos de titanio (en especial compuestos TiAl), con el objetivo de mejorar su resistencia a la oxidación a alta temperatura. Muchos de esos estudios están basados en revestimiento por recubrimiento [35], [36], en '*pack cementation*' aplicados a TiAl [37], en introducción de silicio [38], en revestimientos térmicos cerámicos mediante spray de plasma y, más recientemente, en PVD mediante haz de electrones [39], [40]. Sin embargo, parece que algunos de ellos no son lo bastante exitosos, debido a una mala adherencia entre los recubrimientos y el sustrato metálico [41].

Para tener una idea más concreta del estado del arte en general de los tratamientos superficiales comúnmente empleados, se van a describir algunos de ellos a continuación.

Un estudio realizado [41], revela que recubrimientos mediante aluminizado (utilizando en particular Al_3Ti) por inmersión en caliente del titanio/aleación de titanio, conducen a una mejor resistencia a oxidación y corrosión, debido a la formación de una capa protectora de óxido de aluminio (Al_2O_3) sobre el Al_3Ti ; dicha capa de óxido de aluminio se forma a unos 800°C en presencia de aire. Por el contrario, otros aluminuros de titanio como el AlTi o el AlTi_3 no presentan tan buena resistencia a oxidación debido a que en la capa de óxidos, además de formarse Al_2O_3 , se forma también TiO_2 (a unos 700°C - 750°C); sin embargo, estos últimos aluminuros sí que tienen muy buenas propiedades estructurales a alta temperatura, debido a su alto módulo elástico, su baja densidad y su resistencia a fluencia aceptable.

Otro estudio realizado [42], arroja resultados procedentes de la influencia que tiene en la resistencia a oxidación (oxidación cíclica (ver apartado III.2.3.1)) la formación de grietas transversales en recubrimientos por aluminizado en la aleación IMI-834 (casi- α) (aleación para aplicaciones de alta temperatura estudiada en el apartado II.3.4 de este documento); en dicho estudio, se trabajó con dos tipos de recubrimientos de aluminio diferentes (partiendo de Al_3Ti y partiendo de PtAl) a varias temperaturas (650°C , 750°C y 850°C), y se observó, en todos los casos, que en las capas formadas de óxido de aluminio también se formaban grietas, provenientes posiblemente de tensiones inducidas durante la formación del recubrimiento o durante el ciclo térmico; el estudio revela que la cantidad de grietas generadas es proporcional al número de ciclos del tratamiento para cualquier temperatura, siendo además dicha cantidad mayor a 850°C . Finalmente, se concluyó que las capas de óxido de aluminio formadas eran buenas protectoras frente a la oxidación, pero que la aparición de esas grietas desembocaban en efectos muy negativos, ya que las partes del sustrato que estaban justo debajo de dichas grietas quedaban más expuestas al ambiente oxidante y, por tanto, sufrían en mucha mayor medida los efectos perjudiciales de la oxidación.

Otro método para la formación de recubrimientos es mediante aluminizado en inmersión caliente del sustrato; investigaciones realizadas [43] muestran que algunos de los efectos que tiene la aplicación de dicho tratamiento en muestras de titanio puro ($>99.5\%$ wt) son cambios en la microestructura y en el comportamiento a oxidación; después del

aluminizado, se forma una capa en la superficie del titanio con numerosas partículas de TiAl_3 y, más tarde, en el proceso difusivo de oxidación a 800°C durante 6 horas, se forman los óxidos de aluminio Al_2O_3 y Al_2TiO_5 ; estos óxidos resultaron ser inestables y con poca integridad física en ese experimento, pero no obstante, fueron capaces de mejorar la resistencia a oxidación del titanio puro en cinco veces.

Anteriormente, se han descrito algunos estudios con el objetivo de mejorar la resistencia a oxidación de alta temperatura del titanio o de sus aleaciones a través de la formación de capas de óxido de aluminio. Sin embargo, otro estudio [44] menciona también la posibilidad de mejorar la resistencia a oxidación a alta temperatura a través de formación de capas de óxido de silicio (SiO_2), aunque dicho estudio en particular, está más enfocado a observar las cinéticas de crecimiento de capas de siliciuros de titanio formadas por '*pack cementation*', dependiendo de la temperatura y dependiendo del tipo de halogenuro que actúe como activador en el proceso.

En el presente proyecto, se ha realizado un tratamiento superficial (diferente a los anteriores) a una serie de muestras con el objetivo de observar, y en ese caso, aprovechar las ventajas del llamado efecto halógeno. Dicho efecto consiste en el hecho de que es posible una mejora significativa de la resistencia a la oxidación mediante pequeñas cantidades aleantes superficiales de elementos halógenos, como el flúor, el cloro (como es el caso de este proyecto), el bromo y el yodo; un elemento halógeno es implantado en la interfase metal-óxido, promoviendo la formación selectiva de halogenuros gaseosos de aluminio ($\text{AlX}_{(\text{g})}$, siendo X un halógeno) a una temperatura por encima de los 700°C , los cuales se van oxidando para dar Al_2O_3 mientras se produce su proceso difusivo hacia el exterior, de manera que empieza a crecer una capa protectora superficial de Al_2O_3 [45]. Dicho de otra forma, las pequeñas cantidades de halógenos en la interfase metal-óxido activan un mecanismo de oxidación selectiva del aluminio, de tal manera que se pasa de una cinética rápida de oxidación en la que se tiene una capa mixta de óxidos (TiO_2 y Al_2O_3), a una cinética de oxidación lenta en la que sólo se está oxidando el aluminio, por lo que la capa de óxidos formada sólo contiene Al_2O_3 [46], la cual es mucho más protectora frente a nuevas reacciones de oxidación que la capa de TiO_2 .

En particular, dicho efecto halógeno se da en aleaciones $\gamma\text{-TiAl}$ [47], ya que de recientes investigaciones [48], [49] se desprende que la resistencia a la oxidación de estas aleaciones puede ser mejorada sustancialmente a través de microaleaciones superficiales con halógenos. Dichas investigaciones muestran que cuando hay implantación de un halógeno se forma una capa de óxido (con cinética lenta) constituida únicamente por Al_2O_3 , mientras que cuando no hay implantación de halógeno, se forma una capa de óxidos mixta (con cinética rápida), constituida por TiO_2 y por Al_2O_3 ; se confirma así, en este caso, la presencia del efecto halógeno (tal y como se describió anteriormente). Resultados similares de dicho efecto halógeno han sido descritos por otros investigadores [50], [51].

El efecto halógeno en la aleación Ti-6Al-4V nunca ha sido estudiado (de hecho, su estudio es el principal objetivo de este proyecto), por lo que no se tienen referencias directamente comprobables en la literatura; no obstante, se han incluido anteriormente las principales conclusiones encontradas en un estudio del efecto halógeno en los compuestos

TiAl, para tener, al menos, un punto de comparación (aunque los compuestos TiAl son distintos a la aleación Ti-6Al-4V y, entre otras cosas, tienen una mayor cantidad de Al (entre un 40% wt y un 50% wt), por lo que el efecto de la formación de la capa superficial de alúmina puede ser diferente).

III.2.3. Tratamiento de oxidación.

La velocidad a la que un metal o una aleación se oxida depende de su composición, su superficie real de contacto con la atmósfera que oxida en comparación con el área geométrica total de la pieza, la temperatura, la composición del gas y la naturaleza del ciclo de oxidación [52].

Analizar cómo cambia la masa de las muestras respecto al tiempo durante el proceso de oxidación, es una técnica muy efectiva y utilizada para deducir el comportamiento a oxidación de dichas muestras; para ello, suelen emplearse gráficas en las que se representa la variación de masa sufrida por cada muestra por unidad de superficie (inicial) expuesta al ambiente oxidante, en función del tiempo al que estuvieron sometidas a dicho ambiente.

La literatura al respecto prevé un comportamiento teórico a oxidación u otro, según la forma de las curvas resultantes en este tipo de gráficas, pero lo que sí se puede afirmar es que cuanto menor sea la variación de masa con el tiempo, mejor comportamiento a oxidación estará teniendo la muestra en cuestión; en el apartado III.2.3.2 de este texto se hace un análisis teórico de algunos modelos de cinética de oxidación.

III.2.3.1. Ensayos de oxidación.

En la experimentación, se suelen emplear generalmente dos procesos distintos de oxidación: ensayos isotérmicos y ensayos cíclicos.

La cinética de oxidación se estudia en **ensayos isotérmicos**, midiendo el crecimiento del espesor de la capa de óxido (ver Figura III.6) y/o midiendo el cambio en el peso de las muestras a oxidar en función del tiempo de exposición en atmósferas a diferentes temperaturas.

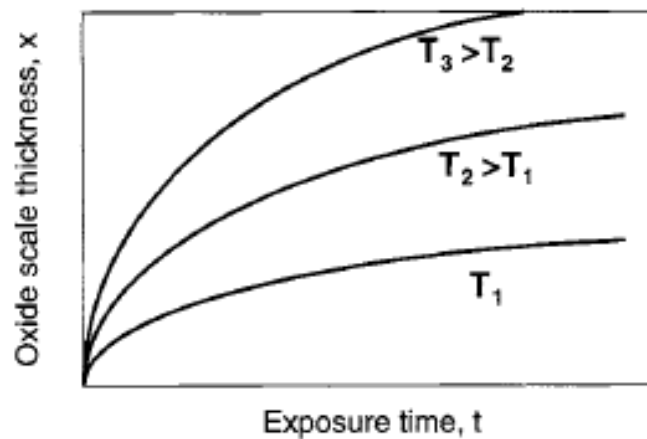


Figura III.6: Variación del espesor de la capa oxidada en función de la temperatura y del tiempo [52].

El ensayo isotérmico se lleva a cabo en un horno; el espesor de la capa de óxido suele medirse ópticamente usando técnicas metalográficas y los cambios de peso son registrados, en general, mediante microbalanzas.

Los **ensayos cíclicos** se llevan a cabo dentro y fuera de un horno, de manera que las muestras están dentro del horno un tiempo determinado, para después estar fuera de él otro tanto, repitiendo este proceso cíclicamente. Un ciclo típico puede consistir en 30 minutos dentro del horno (habitualmente, a una temperatura igual o inferior a 100°C) y 10 minutos fuera de él [52].

III.2.3.2. Cinéticas de oxidación.

La formación de una capa de óxido va a separar los dos reactivos, el metal y oxígeno gaseoso. Para que la reacción pueda seguir adelante, por lo menos uno de los reactivos debe penetrar y atravesar por completo la capa de óxido, incluidas sus intercaras. Los mecanismos por los que los reactivos penetran en la capa de óxido pueden ser, por tanto, una parte muy importante en el proceso y en la cinética de oxidación a alta temperatura [53].

Los datos cinéticos son una prueba directa de la medida de la velocidad de oxidación como función de la temperatura y composición de la aleación. Los mecanismos dentro de los cuales un metal puro o aleación se oxida a elevadas temperaturas, puede interpretarse como una serie de pasos sucesivos, como sigue [54]:

- 1) Adsorción de un componente gaseoso.
- 2) Disociación de la molécula gaseosa y transferencia de electrones.
- 3) Nucleación y crecimiento de cristales.
- 4) Difusión y transporte de cationes, aniones y electrones a través de la costra.

Un proceso de oxidación depende de muchos factores; algunos de los más importantes son: temperatura (siendo la oxidación un proceso cinético es de esperar que se cumpla una relación de tipo Arrhenius entre la constante de reacción y la temperatura), presión, gas, pureza del gas, velocidad de flujo del gas, pureza del metal, acabado de la superficie, etc. [54].

Muchos ensayos experimentales de procesos de oxidación a altas temperaturas son asociados a cinéticas como las representadas en la Figura III.7; no obstante, los modelos representados en la Figura III.7 son teóricos (sólo están representados los cuatro modelos teóricos más relevantes) y en la práctica se dan, a menudo, modelos cinéticos más complejos, o bien, combinaciones de los modelos teóricos anteriores [9].

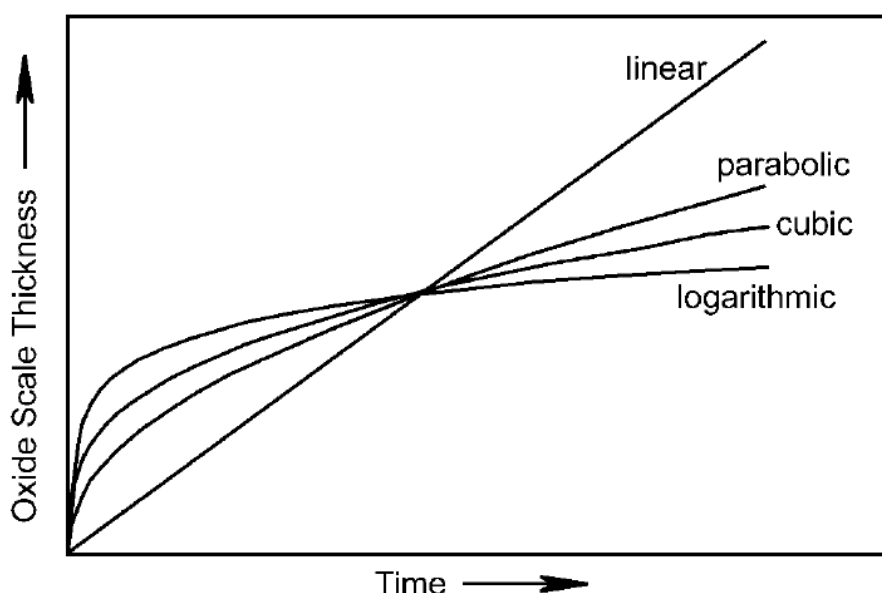


Figura III.7: Representación esquemática de las diferentes leyes teóricas de crecimiento de capas de óxido [9].

A continuación, se explicará brevemente cada uno de los cuatro modelos teóricos anteriormente mencionados.

III.2.3.2.1. Ecuación de velocidad de reacción lineal (cinética lineal).

La oxidación lineal es característica de los metales que forman una capa porosa agrietada en su oxidación, por lo que la capa no representa una dificultad para el proceso de difusión entre los dos reactivos. La cinética de oxidación de tipo lineal se observa típicamente bajo condiciones en las que las capas de frontera del óxido con los reactivos son

determinantes en el proceso reactivo, aunque otros aspectos del mecanismo de oxidación pueden conducir al mismo resultado [55].

La ecuación de crecimiento lineal es del tipo:

$$\frac{dx}{dt} = k_p,$$

la cual, una vez integrada, proporciona la siguiente ecuación:

$$x = k_p \cdot t + C,$$

donde x es el espesor de la capa de óxido o la ganancia de masa por unidad de área expuesta, t es el tiempo de exposición, k_p es la constante (para una temperatura dada) de reacción de crecimiento lineal, con unidades dependientes de si x es el espesor de la capa de óxido (unidades típicas de cm/s), o de si x es la ganancia de masa por unidad de área expuesta (unidades típicas de g/(cm²·s)) y C es una constante de integración.

III.2.3.2.2. Ecuación de velocidad de reacción parabólica (cinética parabólica).

Cuando la velocidad del proceso de oxidación está controlada y limitada por la difusión de iones de los reactivos a través de la capa de óxido, con gradientes químicos como agentes precursores de dicho proceso difusivo, la velocidad de la reacción sigue, típicamente, una ley parabólica [55].

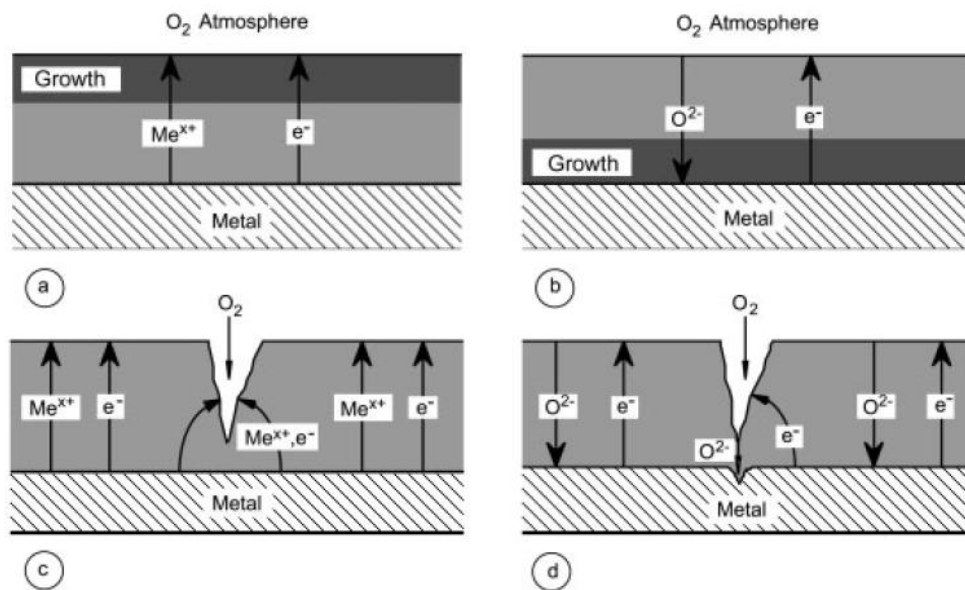


Figura III.8: Mecanismos de transporte difusivo a través de las capas de óxido sin formación de grietas (a y c) y con formación de grietas (c y d) [9].

El resultado de la cinética parabólica es que, el espesor de la capa de óxido, x , aumenta con el tiempo, t , siendo la tasa de crecimiento instantánea del espesor de la capa de óxido/s inversamente proporcional al espesor de dicha capa (o a la ganancia de masa) [53], ya que cuanto más espesa sea esa capa, mayor distancia habrá entre los reactivos (metal y oxígeno gaseoso), por lo que el proceso difusivo se verá más dificultado.

La ecuación de crecimiento parabólico es del tipo [53]:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'_p}{x},$$

la cual, una vez integrada, proporciona la siguiente ecuación:

$$x^2 = k_p \cdot t + C,$$

donde x es el espesor de la capa de óxido o la ganancia de masa por unidad de área expuesta, t es el tiempo de exposición, k_p ($k_p = 2 \cdot k'_p$) es la constante (para una temperatura dada) de reacción de crecimiento parabólico, con unidades dependientes de si x es el espesor de la capa de óxido (unidades típicas de cm^2/s), o de si x es la ganancia de masa por unidad de área expuesta (unidades típicas de $\text{g}^2/(\text{cm}^4 \cdot \text{s})$) y C es una constante de integración.

Dado que la velocidad de oxidación parabólica es un proceso controlado por difusión y, por tanto, térmicamente activado, la variación de k_p con la temperatura es exponencial de acuerdo con la ecuación de Arrhenius: $k_p = k_0 \cdot \exp -\frac{Q}{R \cdot T}$ [53], donde Q es la energía de activación, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta y k_0 es una constante; no obstante, estudios experimentales [56] muestran que los valores de las constantes de reacción de varios modelos cinéticos (no sólo los parabólicos), sufren también variaciones de tipo Arrhenius con la temperatura.

III.2.3.2.3. Ecuación de velocidad de reacción logarítmica (cinética logarítmica).

A bajas temperaturas (típicamente entre 300°C y 400°C), suele ser habitual observarse en una gran cantidad de metales, que las tasas de oxidación son inversamente proporcionales al tiempo, es decir, a menores horas de oxidación, la oxidación progresa más rápidamente [55], observándose un comportamiento aproximadamente logarítmico de la ganancia de masa o espesor de la capa de óxido con el tiempo.

La ecuación de crecimiento logarítmico es del tipo [53]:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_p}{t},$$

la cual, una vez integrada², proporciona la siguiente ecuación:

$$x = k_p \cdot \log_e t + 1 + C ,$$

donde x es el espesor de la capa de óxido o la ganancia de masa por unidad de área expuesta, t es el tiempo de exposición, k_p es la constante (para una temperatura dada) de reacción de crecimiento logarítmico, con unidades dependientes de si x es el espesor de la capa de óxido (unidades típicas de cm), o de si x es la ganancia de masa por unidad de área expuesta (unidades típicas de g/cm²) y C es una constante de integración;

III.2.3.2.4. Ecuación de velocidad de reacción cúbica (cinética cúbica).

Observar una cinética cúbica en procesos de oxidación es menos frecuente que observar alguna de las tres cinéticas anteriores, pero eventualmente, bajo ciertas condiciones, puede darse este comportamiento, siendo intermedio entre el comportamiento parabólico y el logarítmico [55].

La ecuación de crecimiento cúbico es del tipo:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'_p}{x^2} ,$$

la cual, una vez integrada, proporciona la siguiente ecuación:

$$x^3 = k_p \cdot t + C ,$$

donde x es el espesor de la capa de óxido o la ganancia de masa por unidad de área expuesta, t es el tiempo de exposición, k_p ($k_p = 3 \cdot k'_p$) es la constante (para una temperatura dada) de reacción de crecimiento cúbico, con unidades dependientes de si x es el espesor de la capa de óxido (unidades típicas de cm³/s), o de si x es la ganancia de masa por unidad de área expuesta (unidades típicas de g³/(cm⁶·s)) y C es una constante de integración.

Por lo general, el comportamiento de cinética cúbico suele darse para tiempos de exposición a oxidación pequeños [55].

² Para la integración en este caso, se ha sumado una unidad al argumento del logaritmo natural obtenido por integración, de manera que sólo se considera la parte de la función logaritmo neperiano en la que se verifica que todos los valores de x son positivos para todo $t > 0$, como es lógico, manteniendo la misma tasa de crecimiento.

Capítulo IV. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

IV.1. Fabricación de substratos.

En este proyecto se trabajó con dos tipos de muestras; por un lado, se experimentó con muestras pulvimetalúrgicas (de forma cilíndrica) de aleación Ti-6Al-4V, y por otro lado, se experimentó con muestras obtenidas por laminación (las cuales ya estaban fabricadas, es decir, su fabricación no formó parte de este proyecto).

Las dimensiones aproximadas de los dos tipos de muestras empleados fueron:

- Muestras pulvimetalúrgicas: forma cilíndrica de dimensiones aproximadas de 15mm de diámetro de base y 3mm de altura. (ver Figura IV.1).
- Muestras laminadas: forma aproximada de paralelepípedos de dimensiones aproximadas de 15mmx10mmx1.5mm. (ver Figura IV.1).

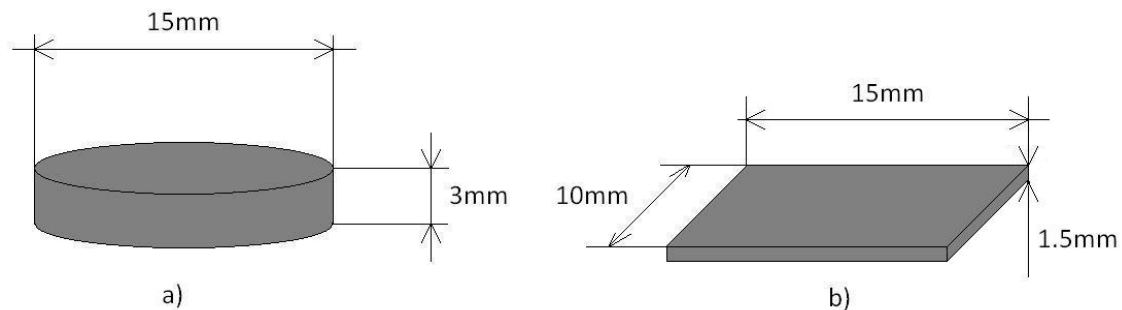


Figura IV.1: a) muestra pulvimetalúrgica obtenida a partir de polvos, b) muestra laminada.

Para fabricar las muestras a partir de los polvos, se introdujeron aproximadamente 2 gramos de estos por gravedad en la matriz de una prensa de simple efecto, accionada neumáticamente (como la mostrada en la Figura IV.2), habiendo lubricado previamente con estearato de zinc, tanto la matriz como los punzones.



Figura IV.2: a) prensa neumática, b) utillajes, c) pedal de accionamiento.

La presión que se aplicó para la compactación en cada muestra fue de 600MPa aproximadamente.

IV.2. Sinterización.

El sinterizado de los compactos se hizo en un horno de alto vacío (como el mostrado en la Figura IV.3).



Figura IV.3: Horno de alto vacío (de la marca 'Carbolite').

Las muestras fueron sinterizadas durante 2 horas a la temperatura de 1200°C, siendo el ratio de subida de la temperatura de 5°C/minuto. Durante dicho ciclo de sinterización, la presión de mantuvo aproximadamente a $2 \cdot 10^{-5}$ mbar, por lo que se tenían condiciones muy cercanas a las de vacío.

IV.3. Análisis termodinámico.

Antes de la realización de los tratamientos de recubrimiento fue necesario decidir a qué temperaturas se llevarían a cabo. Esta decisión se argumentó mediante los resultados de equilibrio termodinámico (durante el proceso de revestimiento) obtenidos por el software THERMO-CALC, el cual se basa en la minimización de la energía libre de Gibbs. Se utilizó la base de datos SSUB-4.

IV.4. Tratamiento de recubrimiento realizado.

En el presente proyecto se realizaron dos tipos de tratamiento térmico diferentes a las muestras pulvimetalúrgicas; uno de ellos en ausencia de NH_4Cl y otro en presencia de NH_4Cl .

Durante el tratamiento térmico en ausencia de NH_4Cl se sometieron muestras de aleación Ti-6Al-4V pulvimetalúrgica a diferentes temperaturas durante 2 horas, en atmósfera inerte de argón. Las temperaturas a las que se experimentó fueron de 200°C, 600°C y 950°C.

El tratamiento térmico en presencia de NH_4Cl consistió en la realización de un tratamiento termoquímico (a muestras de aleación Ti-6Al-4V pulvimetalúrgicas), a alta temperatura y en presencia de un agente químico. Se sometió a las muestras a dicho tratamiento durante 2 horas en atmósfera inerte de argón, a las temperaturas de 200°C, 600°C y 950°C (según el caso), haciendo una etapa previa de 30 minutos a 100°C para eliminar la humedad del NH_4Cl .

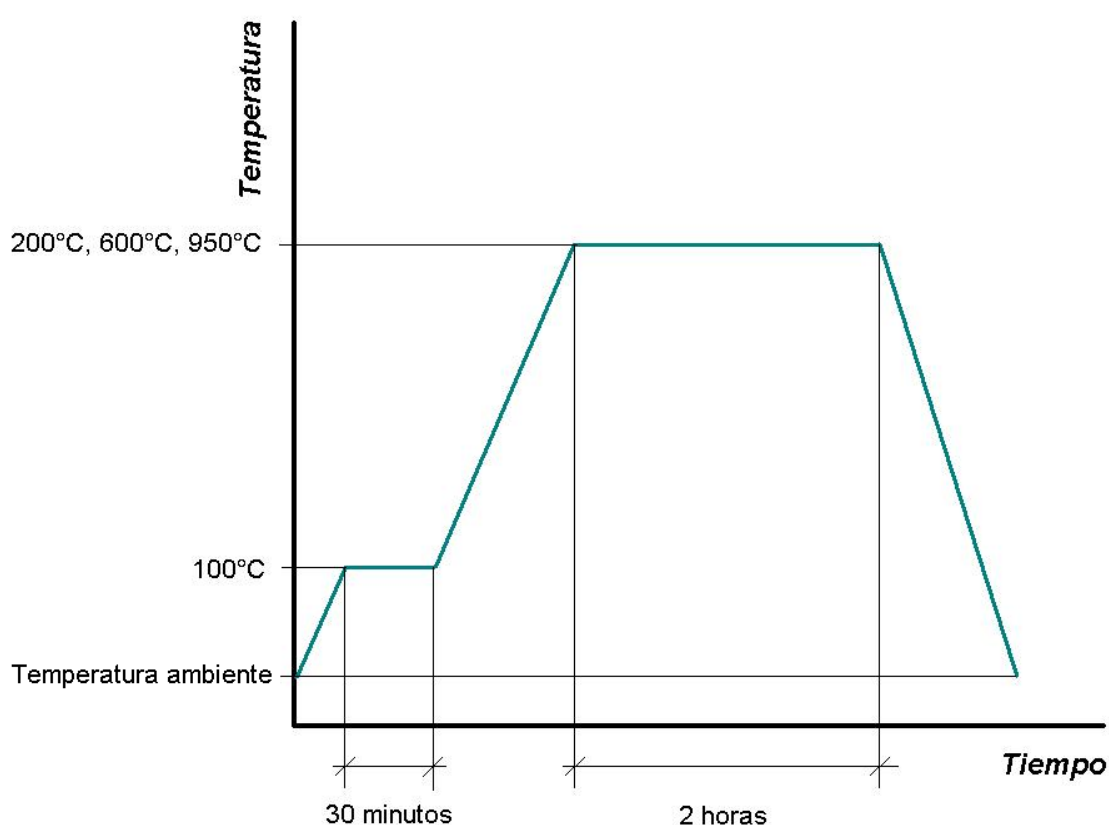


Figura IV.4. Ciclo de los tratamientos previos realizados.

El tratamiento de recubrimiento consistió en la halogenación de la superficie de las muestras y, dado que dicho tratamiento fue en presencia de NH_4Cl , la halogenación fue con cloro. Las muestras estuvieron inmersas en una mezcla de polvos compuesta por un 3% en peso de cloruro de amonio (NH_4Cl), siendo el resto alúmina (Al_2O_3). Para la homogenización de dicha mezcla de polvos se utilizó una túrbula, realizando en ella dos series de 30 minutos de duración cada una.

Todos los tratamientos indicados anteriormente fueron realizados en un horno como el de la Figura IV.5.



Figura IV.5: Horno utilizado para realizar los tratamientos a 200°C, 600°C y 950°C (de la marca 'Carbolite').

En total, en el laboratorio, fue necesario tratar hasta 12 series (de 6 muestras cada una), hasta dar con los resultados que se querían y esperaban.

IV.5. Oxidación.

Una vez que se tenían ya las series de piezas tratadas, se procedió a la introducción de todas ellas en una mufla (mostrada en la Figura IV.6), de forma que se las sometió a un tratamiento de oxidación (atmósfera de aire) durante 300 horas a 600°C. También se sometió a oxidación una serie de muestras de Ti-6Al-4V laminadas sin tratar y una serie de muestras de Ti-6Al-4V pulvimetalúrgicas sin tratar, para poder tener una referencia a la hora de comparar con las muestras tratadas y analizar el efecto de los tratamientos anteriormente mencionados.



Figura IV.6. Mufla en la que se realizó el tratamiento de oxidación (de la marca 'Carbolite').

Durante este tratamiento (de oxidación), es necesario que la mayor parte posible de la superficie de las muestras esté expuesta a la atmósfera oxidante, por lo que hubo que fabricar un artilugio (barquilla cerámica con guías de alambre) para sujetar una gran cantidad de muestras dentro de la mufla, con la condición de que todas estén sujetas con la menor área posible no expuesta. Dicho artilugio se puede ver en la Figura IV.7, incluidas las muestras que se sometieron a oxidación, estando todas ellas, en todo momento, libres de contacto con cualquiera de sus contiguas.

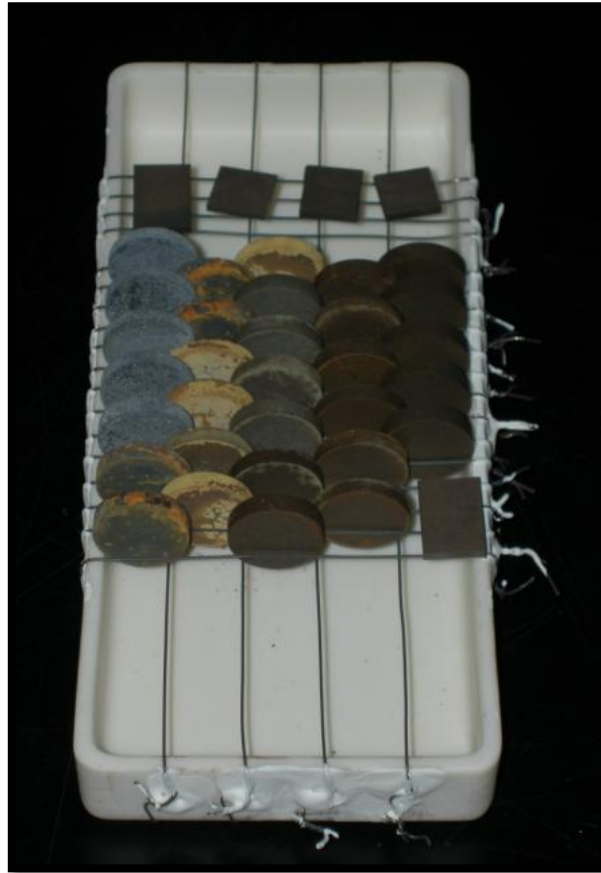


Figura IV.7: Barquilla de soporte de las muestras en el proceso de oxidación (esta imagen corresponde a las muestras con 48 horas de oxidación).

En el transcurso de las 300 horas totales de las que constaba el tratamiento de oxidación, se fueron sacando las muestras de la mufla cada cierto tiempo para medir su variación de masa en la microbalanza mostrada en la Figura IV.8; estos tiempos fueron: 12 horas de tratamiento, 24 horas de tratamiento, 48 horas de tratamiento, 150 horas de tratamiento y, por último, 300 horas de tratamiento (final del tratamiento).



Figura IV.8: Microbalanza electrónica utilizada para registrar las pequeñas variaciones de masa (precisión de diezmilésimas de gramo).

No se tuvieron en cuenta variaciones dimensionales en las muestras durante este proceso (tratamiento de oxidación), y se tomaron como referencia las dimensiones geométricas iniciales (a 0 horas, es decir, antes de iniciar el tratamiento de oxidación), lo que viene siendo habitual en este tipo de ensayos.

IV.6. Caracterización de las muestras.

Las muestras fueron caracterizadas fundamentalmente mediante dos técnicas diferentes.

IV.6.1. Caracterización mediante difracción de Rayos - X (DRX).

La Difracción de Rayos X (DRX) se realizó con un equipo PHILIPS X-PERT, con ánodo de cobre como fuente emisora, utilizando una tensión de 40kV y una corriente de 40mA. El intervalo de barrido del ángulo de difracción (2θ) fue entre 20° y 100° , utilizando pasos de 0.005° . La máquina utilizada se muestra en la Figura IV.9.

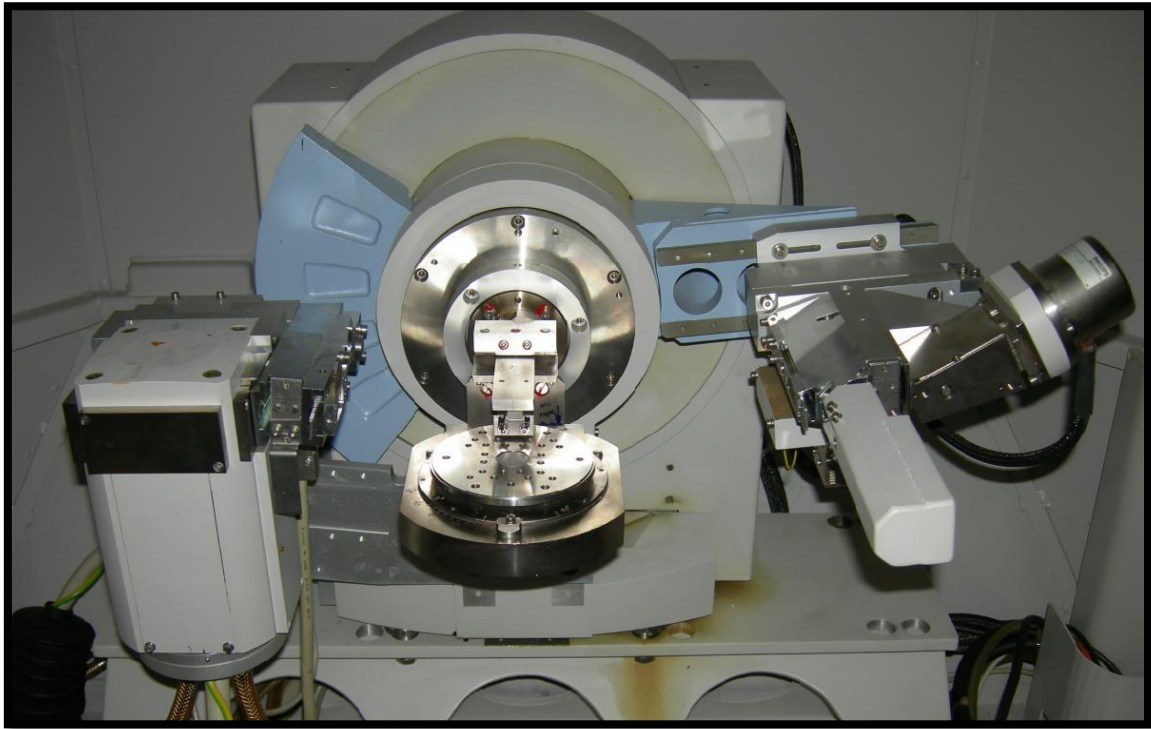


Figura IV.9: Máquina DRX PHILIPS X-PERT utilizada para obtención de difractogramas.

Los patrones utilizados han sido obtenidos de '*Powder Diffraction File – 2*' (PDF-2), '*Database Copyright International Centre for Diffraction Data*' (ICDD).

IV.6.2. Preparación metalográfica.

La preparación metalográfica de las muestras a observar en el MEB siguió el proceso descrito a continuación.

En primer lugar, es necesario aplicar un recubrimiento protector a las muestras para evitar el desprendimiento de las capas superficiales formadas con anterioridad al realizar el corte transversal; se protegió cada muestra con una capa metálica de cobre depositada mediante técnicas electrolíticas. Para conseguir una capa protectora firme y bien adherida, fue necesario realizar los siguientes pasos:

- 1) Los substratos se recubrieron con oro, mediante la técnica de bombardeo iónico (ver Figura IV.10), para mejorar su conductividad eléctrica y así favorecer el depósito metálico posterior de cobre sobre los substratos.



Figura IV.10: Equipo de bombardeo iónico utilizado para recubrir las muestras con oro.

- 2) Posteriormente, se recubrieron los substratos con cobre mediante electrólisis; el electrolito fue una disolución de CuSO_4 (22 gramos) + H_2SO_4 (3.3ml) + H_2O (hasta conseguir 100 ml totales de disolución). Se utilizó una placa de cobre como ánodo y en el cátodo se colocaron los substratos (uno por uno) sobre los que se quería depositar el cobre. Se hizo pasar una corriente continua de 100mA durante aproximadamente media hora.

Una vez hecho el recubrimiento, las muestras estaban preparadas para ser cortadas transversalmente. Después de ser cortadas, las mitades de las muestras resultantes fueron embutidas en frío con resina conductora.

Una vez hecho esto, se procedió al desbaste (ver Figura IV.11) de las muestras en varias fases, utilizando primero lijas con partículas de tamaño de grano elevado para un desbaste basto, para posteriormente utilizar lijas con partículas de pequeño tamaño para obtener un desbaste más fino.



Figura IV.11: Máquina utilizada para el desbaste de las secciones transversales de las muestras a observar en el MEB.

Posteriormente, y dado que en el MEB se van a ver las secciones transversales incluso a varios miles de aumentos, es necesario pulir bien dichas secciones, ya que pequeñas rayaduras en ellas se verían muy grandes. Por tanto, fue necesario practicar un proceso de pulido a las muestras en dos fases, utilizando para ello una dispersión de alúmina (agente abrasivo) y agua (lubricante); en la primera fase, se realizó un pulido utilizando polvo de alúmina de $1\mu\text{m}$ de tamaño de partícula para, posteriormente, en la segunda fase, utilizar polvo de alúmina de $0.3\mu\text{m}$ de tamaño de partícula y conseguir así un pulido más fino.

Después de esta serie de pasos previos, las muestras estaban, finalmente, preparadas para ser observadas en el MEB.

IV.6.3. Caracterización mediante microscopio electrónico de barrido (MEB o SEM).

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) o SEM (*Scanning Electron Microscopy*), se utilizó para la evaluación cristalográfica de las superficies preparadas.

El equipo MEB empleado fue un PHILLIPS XL - 30 con EDAX integrado. Se realizaron microanálisis utilizando energía dispersiva de rayos-X (EDS) a un voltaje de unos 15kV.

Puede verse un equipo de microscopía electrónica de barrido, similar al utilizado en el laboratorio, en la Figura IV.12.

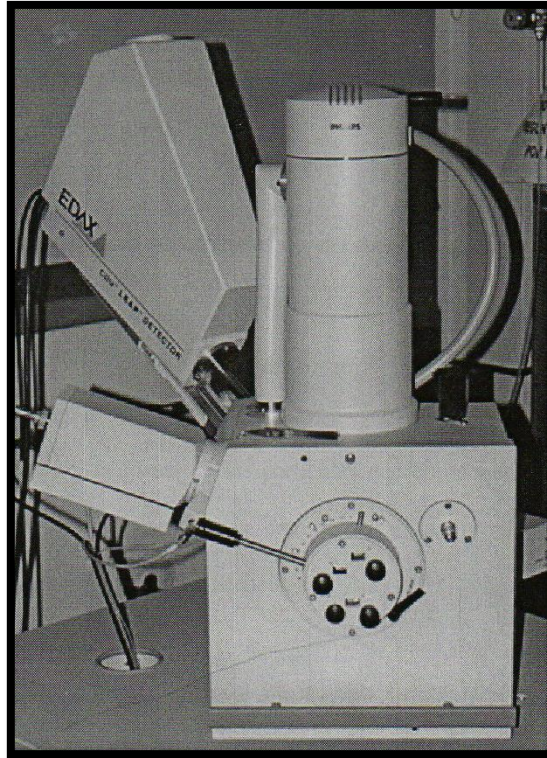


Figura IV.12. Microscopio electrónico de barrido [57].

Capítulo V. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES.

En el presente proyecto, se han analizado resultados de cinco tipos:

- Análisis hecho mediante simulación con la herramienta de software THERMO-CALC.

Lo primero que se hizo, antes de empezar con la experimentación, fue utilizar la herramienta informática THERMO-CALC; dicho software permite, desde un punto de vista teórico y meramente descriptivo, obtener información muy valiosa para una primera toma de contacto, tanto a la hora de decidir las condiciones por las que se van a guiar los experimentos, como a la hora de analizar los resultados obtenidos.

- Aspecto visual de las muestras.

Se mostrarán, a modo cualitativo, las variaciones de aspecto visual sufridas por todas las muestras que fueron sometidas al tratamiento de oxidación. Se representarán las muestras antes de iniciar el tratamiento (0 h) y una vez finalizado dicho tratamiento (300 h).

- Representación de curvas (Ganancia de masa de las muestras por unidad de área expuesta vs. Tiempo de exposición).

Las curvas representadas son, en realidad, curvas medias de otras cuatro curvas, correspondientes a muestras tratadas exactamente en las mismas condiciones respectivamente, de manera que se tengan resultados más fiables; asimismo, cada curva contiene barras de error en cada punto en donde se realizaron las medidas, delimitando la desviación típica de los datos registrados. Las curvas de oxidación presentadas son curvas experimentales y, por tanto, son curvas reales del comportamiento que tuvieron las muestras frente a oxidación. Mediante estas curvas podrá observarse la influencia que tiene la temperatura y la sal en el comportamiento a oxidación en las muestras.

- Resultados obtenidos mediante análisis de Rayos – X.

Se expondrán los resultados extraídos de una serie de difractogramas (correspondientes, todos ellos, a muestras ya oxidadas), de forma que complementen los resultados anteriores para tener mayor información al respecto; de esta manera, se pueden aceptar o descartar posibles hipótesis con un mayor respaldo experimental.

- Análisis de secciones transversales de las muestras, observando la distribución y la composición de las capas formadas mediante microscopía electrónica de barrido.

Mediante microscopía electrónica de barrido, se mostrarán imágenes de las secciones transversales de las muestras y se harán análisis de las zonas o capas creadas en ellas atendiendo a su morfología y a su composición; adicionalmente, se incluirán también imágenes de la superficie de las muestras que han sido tratadas con NH_4Cl , así como de las muestras pulvimetalúrgicas que no han recibido ningún tratamiento (para tener un punto de

comparación). La mayoría de las imágenes que se van a mostrar han sido obtenidas mediante el detector de electrones retrodispersados (BSE) del MEB, en las que las variaciones de las tonalidades de color representadas corresponden a una diferencia composicional en cada punto; por otro lado, en algunos casos de análisis superficial de muestras, se muestran imágenes obtenidas por el detector de electrones secundarios (SE) del MEB, en las que las variaciones de las tonalidades de color allí representadas corresponden a los cambios de nivel en el relieve, por lo que se tiene una visión topográfica de la superficie de la muestra. Todos los resultados del SEM mostrados en adelante son relativos a muestras que finalizaron el tratamiento de oxidación, es decir, muestras oxidadas durante 300 horas a 600°C.

V.1. Análisis general con THERMO-CALC.

El primer paso, fue realizar un análisis de termodinámico de un sistema sencillo en el que se tuviera únicamente titanio en presencia de cloruro de amonio (NH_4Cl), pero sin considerar la presencia de aluminio que realmente habría en la aleación Ti-6Al-4V; como consecuencia de esto, se tuvo como resultado la representación de la fracción másica de las posibles fases sólidas formadas, incluyendo además la fracción másica del conjunto de los gases formados, y todo ello en función de la temperatura. El rango de temperaturas escogido fue desde los 100°C hasta los 1000°C.

Los resultados obtenidos se representan en la Figura V.1.

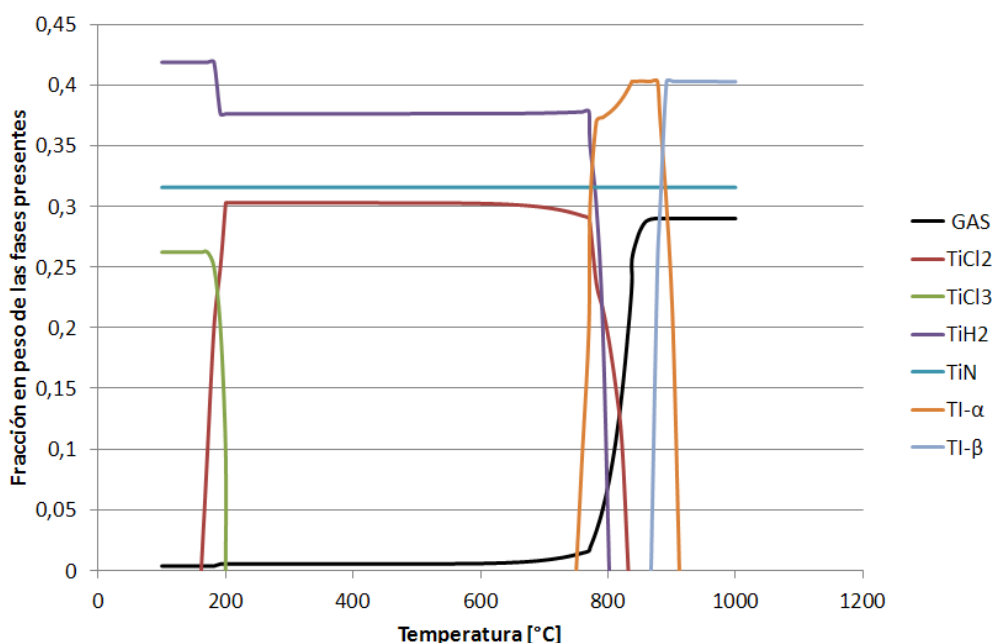


Figura V.1: Fracción en peso de fases estables formadas a partir de Ti (sin considerar el Al) y NH_4Cl al 3% en peso, en función de la temperatura.

En la Figura V.1, se puede observar la formación varias fases sólidas; por una parte, se han formado dos cloruros de titanio, uno de los cuales (el TiCl_3) sólo existe a bajas temperaturas, ya que aproximadamente a los 200°C no queda nada; el otro cloruro (el TiCl_2), empieza a formarse aproximadamente a medida que va desapareciendo el primero, lo cual tiene sentido, ya que va quedando cloro disponible para formar el siguiente. Así pues, este segundo cloruro es termodinámicamente estable en el rango de temperaturas que va desde los 200°C hasta los 800°C . Por otra parte, se puede ver la presencia de una fase de un hidruro de titanio (TiH_2), la cual es la que mayor fracción en peso tiene hasta los 800°C , temperatura a la cual deja de ser termodinámicamente estable. Existe también un nitruro de titanio (TiN), el cual es estable y con una fracción en peso constante en todo el rango de temperaturas estudiado. Otro detalle a estudiar es la formación del sólido $\text{Ti-}\beta$; esta formación se da a unos 900°C (quizá algo menos), y corresponde al cambio microestructural que sufre el titanio a su temperatura de transición alotrópica, en la cual dicho metal pasa de microestructura α a microestructura β . Por último, hay que analizar el comportamiento de la fase gaseosa, que es quizá, una de las más importantes e influyentes en un proceso de halogenación superficial; esta fase, está constituida en su mayoría de especies volátiles de cloruros de titanio, ya que, de hecho, empieza a existir en mayor cantidad justo cuando empieza a desaparecer el último cloruro de titanio sólido creado (el TiCl_2), a unos 800°C .

En un análisis termodinámico posterior, se incluyó al aluminio como elemento participativo (ya que, de hecho, está presente en la aleación Ti-6Al-4V), de forma que se tuvieron unos resultados un poco más aproximados a la realidad. Dichos resultados se muestran en la Figura V.2.

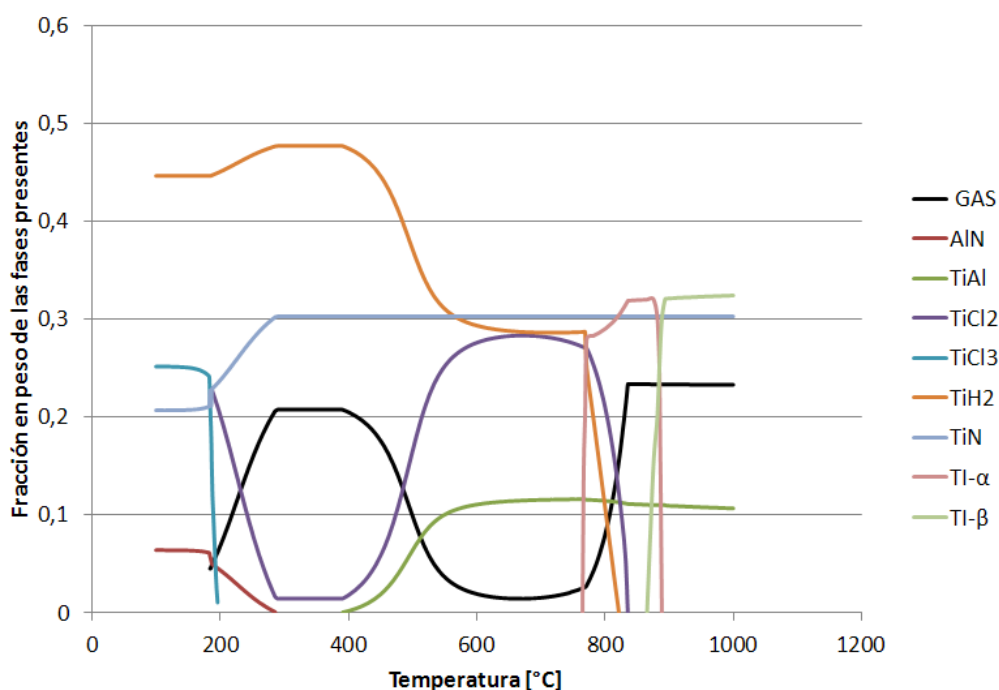


Figura V.2: Fracción en peso de fases estables formadas a partir de Ti-6Al y NH_4Cl al 3% en peso, en función de la temperatura.

En la Figura V.2 se muestran esta vez, las especies sólidas formadas por un sistema termodinámico en el que participan el titanio, el cloruro de amonio y el aluminio; además de ello, se representa también la fracción en peso global de todas las especies volátiles creadas y, todo lo anterior, en función de la temperatura (para un rango comprendido desde aproximadamente 100°C hasta 1000°C).

Las especies sólidas formadas en este caso comprenden a las del caso anterior y, además, se tienen también especies que contienen aluminio (como era de esperar), a saber, AlN y TiAl . Como puede observarse, la presencia del aluminio altera el esquema termodinámico de la formación de otras especies, en particular en las variaciones que sufren el TiCl_2 y el gas.

Por un lado, existe un nitruro (TiN), cuya fracción en peso es considerable y aproximadamente constante en todo el rango estudiado. El hidruro (TiH_2) tiene una presencia muy importante a bajas temperaturas, aunque su fracción en peso va decreciendo con el aumento de la temperatura hasta los 800°C, temperatura a la cual desaparece. Los compuestos que contienen aluminio hacen acto de presencia en el diagrama termodinámico, pero en bajas concentraciones; a baja temperatura aparece AlN y a medias y altas temperaturas se tiene TiAl .

Por otro lado, analizando los cloruros y el gas, se tiene entre ellos un comportamiento similar al del caso en el que no se consideraba el aluminio, pero esta vez las variaciones del conjunto TiCl_2 y gas son muy distintas. Uno de los cloruros (el TiCl_3) sólo es estable a temperaturas menores de 200°C y el otro (el TiCl_2) está presente en cantidades apreciables a unos 200°C y en la franja 600°C - 800°C, pero sin embargo, tiene una presencia muy pequeña en la franja 300°C - 500°C. Curiosamente, la fracción en peso de los gases tiene un comportamiento aproximadamente opuesto al del TiCl_2 , de manera que hay pequeña proporción de gases en la franja 500°C - 800°C y una gran presencia en el resto del rango de temperaturas; además de eso, nitruro de aluminio empieza a desaparecer justo cuando empieza a aumentar la fracción en peso de gases (a unos 200°C) y el compuesto TiAl empieza a formarse cuando la presión parcial de los gases disminuye (a unos 500°C); esto conduce a que, según THERMO-CALC, gran parte de los gases estén formados por especies volátiles de cloruros de aluminio y de cloruros de titanio. No obstante, hay que destacar que los cálculos arrojados por THERMO-CALC, aun pudiendo ser exactos, corresponden a un estado de equilibrio perfecto, el cual no se tiene en los experimentos realizados en este proyecto, por lo que aquí sólo pueden utilizarse como cálculos orientativos.

Debido a que, según la literatura, los gases precursores podrían jugar un papel fundamental a la hora de promover un recubrimiento protector, se han escogido las temperaturas de experimentación en las cuales la fracción en peso de los gases formados tenga valores muy dispares; las temperaturas elegidas fueron 200°C, 600°C y 950°C.

V.2. Análisis de diferencias entre muestras pulvimetalúrgicas sin tratar y muestras laminadas sin tratar.

En este apartado se pretende extraer la información obtenida, por medios experimentales, del ensayo de oxidación realizado en muestras que no fueron tratadas previamente, tanto en pulvimetalúrgicas como en laminadas.

V.2.1. Curvas de oxidación.

La Figura V.3 muestra las curvas de oxidación obtenidas.

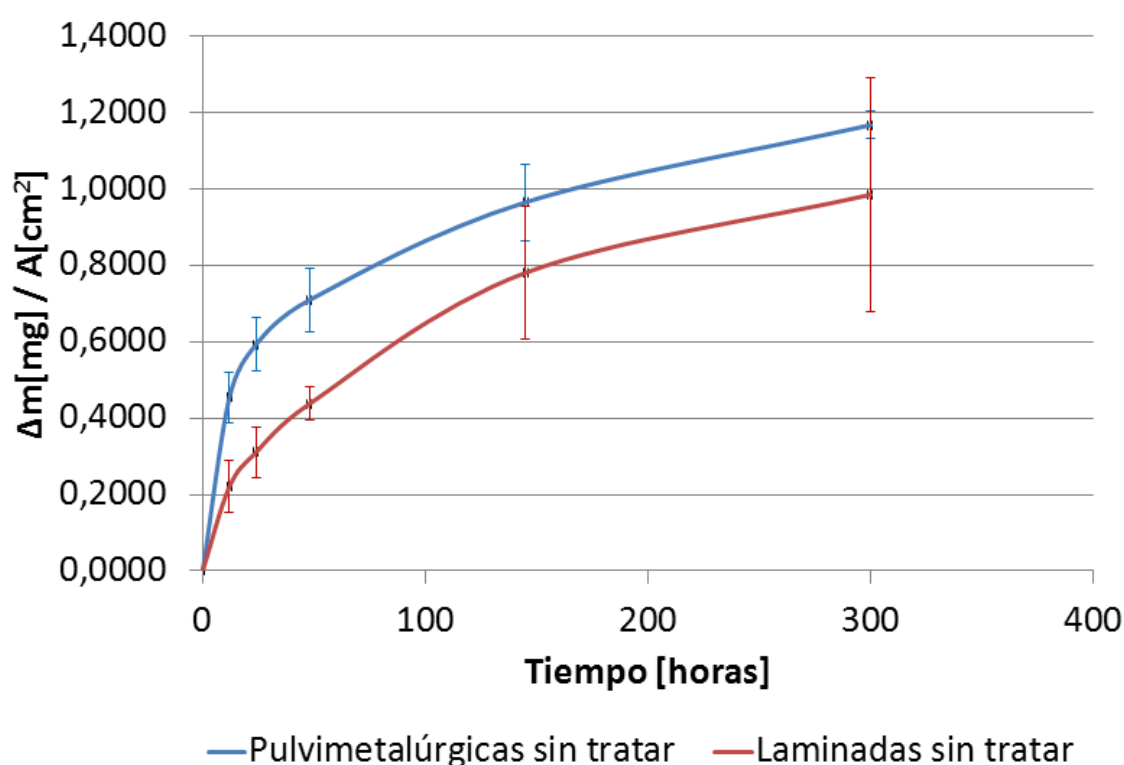


Figura V.3: Curvas de oxidación de muestras pulvimetalúrgicas sin tratar y de muestras laminadas sin tratar.

En la Figura V.3 se ve que, por lo general, las muestras laminadas tienen un mejor comportamiento a oxidación; por tener una cifra estimada, se puede ver que a 300 horas la muestra pulvimetalúrgica alcanza un valor de unos 1.2 mg/cm², mientras que en el caso de la muestra laminada, alcanza un valor de 1 mg/cm²; esta diferencia no es excesivamente grande pero sí apreciable.

V.2.2. Caracterización microestructural.

V.2.2.1. Muestras pulvimetalúrgicas sin tratar.

Una primera impresión visual de cómo quedaron las muestras pulvimetalúrgicas sin tratamiento después de la oxidación se puede ver en la Figura V.4.

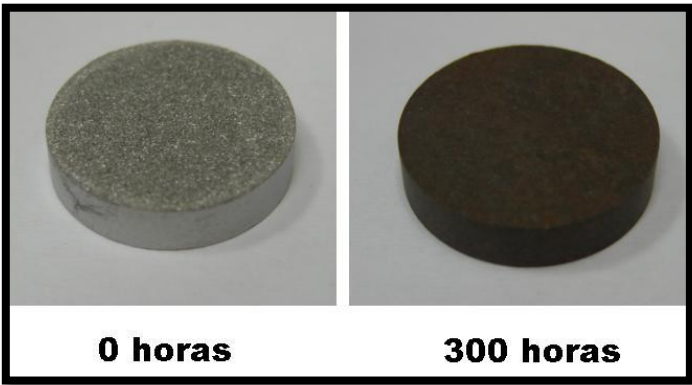


Figura V.4: Aspecto visual de muestras pulvimetalúrgicas sin tratar, antes del tratamiento de oxidación (0 horas) y después del tratamiento de oxidación (300 horas).

Los resultados obtenidos de un análisis de Rayos – X en estas muestras están reflejados en la Tabla V.1.

Muestras pulvimetalúrgicas sin tratar	A 0 horas de oxidación		A 300 horas de oxidación	
	Especies seguras	Especies posibles	Especies seguras	Especies posibles
DRX	Ti ($\alpha+\beta$)	-	TiO ₂ (rutilo)	Ti , Al ₂ O ₃

Tabla V.1: DRX de muestras pulvimetalúrgicas sin tratar.

Según la Tabla V.1, se puede concluir que la principal especie formada en la superficie de la muestra pulvimetalúrgica es TiO₂ (en su mayoría rutilo, aunque quizá exista algo de anatasa); es posible que también que haya algo de alúmina en cantidades pequeñas.

Por otra parte, en la Figura V.5, se puede ver una imagen obtenida por el detector de electrones secundarios (SE) del MEB, en la que se muestra la topografía de la superficie de la muestra pulvimetalúrgica sin tratar.

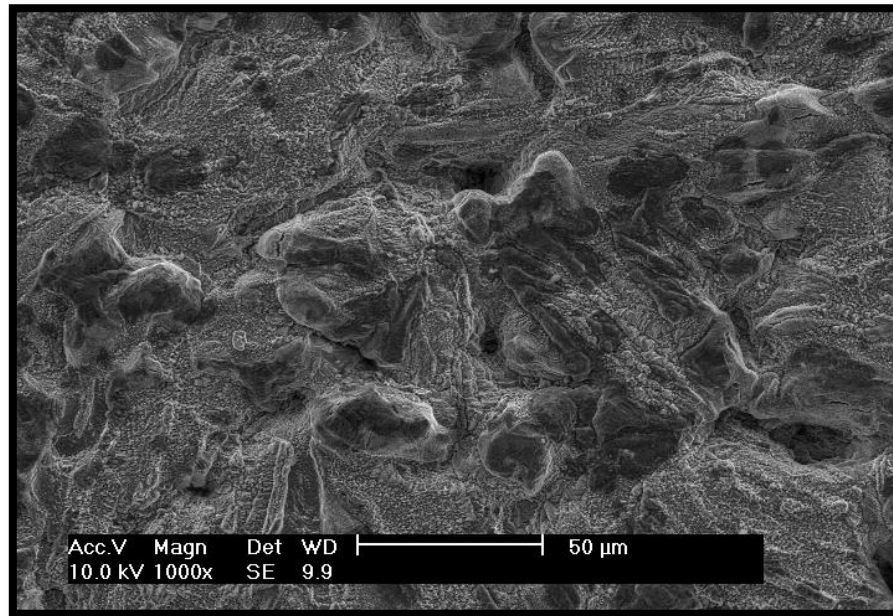


Figura V.5: Superficie de muestra pulvimetalúrgica sin tratar, oxidada a 600°C durante 300 horas.

En la Figura V.5 se tiene una superficie en la que se puede apreciar una gran rugosidad, observándose también una cierta porosidad. No obstante, un análisis mediante el detector de electrones retrodispersados (BSE) del MEB reveló la composición existente en la superficie de la muestra (ver Tabla V.2).

Zonas	Elementos (%at)				Características
	O	Al	Ti	V	
Toda la superficie	51.57	9.91	37.21	1.31	Superficie prácticamente homogénea en composición, muy rugosa y con cierta porosidad

Tabla V.2: Composiciones y características de la superficie de muestra pulvimetalúrgica sin tratar, oxidada a 600°C durante 300 horas.

La Tabla V.2 pone de manifiesto la presencia de oxígeno, aluminio, titanio y vanadio (en diferentes cantidades), lo que conduce muy posiblemente a la presencia mayoritaria de óxido de titanio, pudiendo existir también quizá algo de óxido de aluminio.

Más interesante que una visión superficial de la muestra es una visión transversal, la cual viene dada por la Figura V.6.

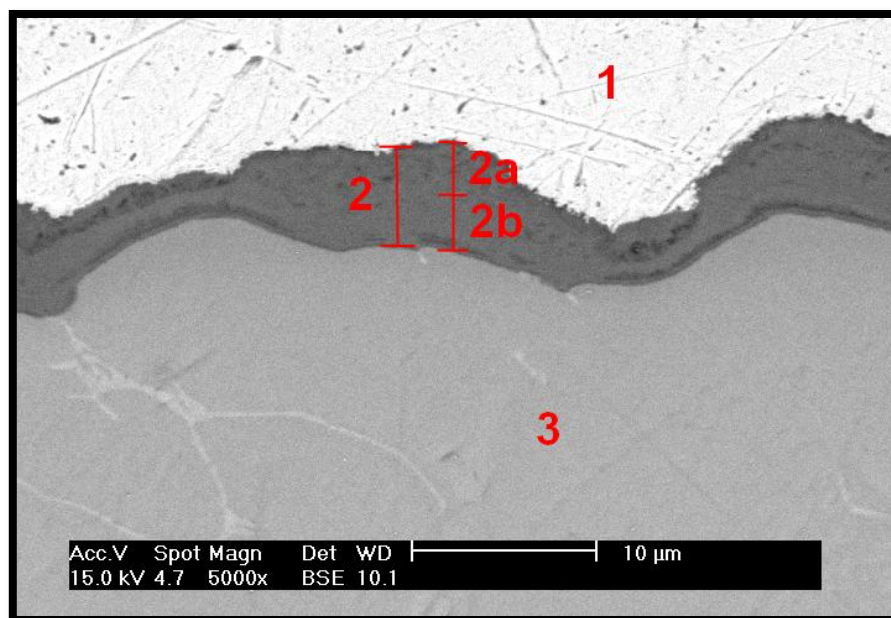


Figura V.6: Sección transversal de muestra pulvimetalúrgica sin tratar, oxidada a 600°C durante 300 horas.

Las composiciones y características de las diferentes zonas de la Figura V.6 (obtenida mediante el detector BSE del MEB) vienen dadas en la Tabla V.3.

Zonas		Elementos (%at)				Características
		O	Al	Ti	V	
Capa 1		-	-	-	-	Capa formada por Cu
Capa 2	Subcapa 2a	59.92	7.79	31.83	0.46	Porosa, contiene Ti, Al, O, espesor de unos 3μm
	Subcapa 2b	61.30	0.54	37.93	0.23	Contiene Ti, O, espesor de unos 3μm
Zona 3		-	-	-	-	Substrato, con composición propia de la aleación Ti-6Al-4V

Tabla V.3: Composiciones y características de sección transversal de muestra pulvimetalúrgica sin tratar, oxidada a 600°C durante 300 horas.

La Figura V.6 muestra varias composiciones; la zona 1 es fundamentalmente cobre, la zona 3 es el sustrato y entre medias tiene una capa de óxido (capa 2) de unos 5μm de espesor, la cual se ha dividido a su vez en dos subcapas (subcapa 2a y subcapa 2b); la subcapa 2a parece ser una subcapa más porosa y con mayor proporción de aluminio que la subcapa 2b; en este caso, no se ha hecho ningún tratamiento a las muestras (excepto el de oxidación), por lo que los efectos aquí mostrados sólo pueden ser debidos al tratamiento de oxidación, sin

poder depender del cloro ni de ningún otro tratamiento (ya que no lo ha habido, como se ha dicho anteriormente).

Se observa que la capa 2 es óxido de titanio fundamentalmente, salvo en sus zonas superiores (subcapa 2a), que también hay algo de óxido de aluminio; sin embargo, en las zonas inferiores de la capa 2 (subcapa 2b) hay muy poco o, directamente, no hay aluminio, observándose así una tendencia del aluminio por estar en las zonas más superficiales de la capa de óxidos.

V.2.2.2. Muestras laminadas sin tratar.

En la Figura V.7 se puede ver la transformación sufrida (desde un punto de vista visual) por las muestras laminadas durante el proceso de oxidación.

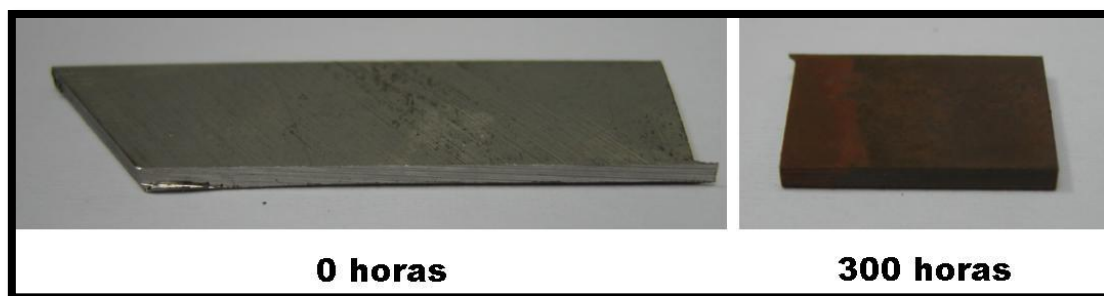


Figura V.7: Aspecto visual de muestras laminadas sin tratar, antes del tratamiento de oxidación (0 horas) y después del tratamiento de oxidación (300 horas).

El análisis realizado a la muestra laminada mediante Rayos - X viene descrito en la Tabla V.4.

Muestras laminadas sin tratar	A 0 horas de oxidación		A 300 horas de oxidación	
	Especies seguras	Especies posibles	Especies seguras	Especies posibles
DRX	Ti ($\alpha+\beta$)	-	TiO ₂ (rutilo)	TiO ₂ (rutilo)

Tabla V.4: DRX de muestras laminadas sin tratar.

Este análisis muestra que la mayor parte superficial de las muestras laminadas estaba cubierta por una capa de óxidos, formada principalmente y, posiblemente también exclusivamente, de óxido de titanio (rutilo).

Analizando más en detalle la capa de óxidos formada, se tiene una representación de la sección transversal de una de las muestras laminadas en la Figura V.8, obtenida mediante microscopía electrónica.

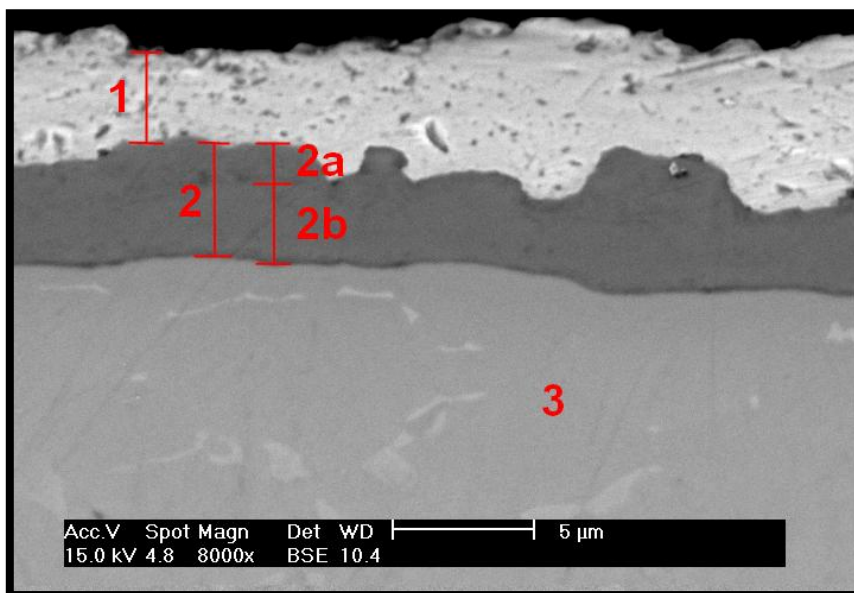


Figura V.8: Sección transversal de muestra laminada sin tratar, oxidada a 600°C durante 300 horas.

Las composiciones y características de las diferentes zonas de la Figura V.8 (obtenida mediante el detector BSE del MEB) vienen dadas en la Tabla V.5.

Zonas		Elementos (%at)				Características
		O	Al	Ti	V	
Capa 1		-	-	-	-	Capa formada por Cu
Capa 2	Subcapa 2a	60.61	8.84	30.20	0.35	Porosa, contiene Ti, Al, O, espesor de unos 3µm
	Subcapa 2b	61.12	1.64	36.85	0.39	Contiene Ti, O, espesor de unos 3µm
Zona 3		-	-	-	-	Substrato, con composición propia de la aleación Ti-6Al-4V

Tabla V.5: Composiciones y características de sección transversal de muestra laminada sin tratar, oxidada a 600°C durante 300 horas.

En la Figura V.8 se observan varias zonas; la capa 1 es la correspondiente al cobre utilizado para recubrir la muestra para protegerla; la zona 3 es el sustrato; la capa 2 es una capa de unos 5 μm de espesor, en la que se encuentran los óxidos formados durante el proceso de oxidación y en la que se ha vuelto a hacer una división en subcapas; nuevamente, la subcapa 2a tiene una composición con mayor proporción de óxido de aluminio que la de la subcapa 2b, aunque sigue siendo predominante el óxido de titanio en toda la capa 2. En cuanto a la porosidad de la anterior capa, se podría confirmar la existencia de algunos poros saltados.

V.3. Análisis de tratamiento a 950°C de muestras pulvimetalúrgicas.

V.3.1. Curvas de oxidación.

Las curvas de oxidación de las muestras tratadas a 950°C (tanto en presencia de NH_4Cl como en su ausencia), junto con la curva de oxidación de las muestras sin tratar (a modo de referencia), vienen representadas en la Figura V.9.

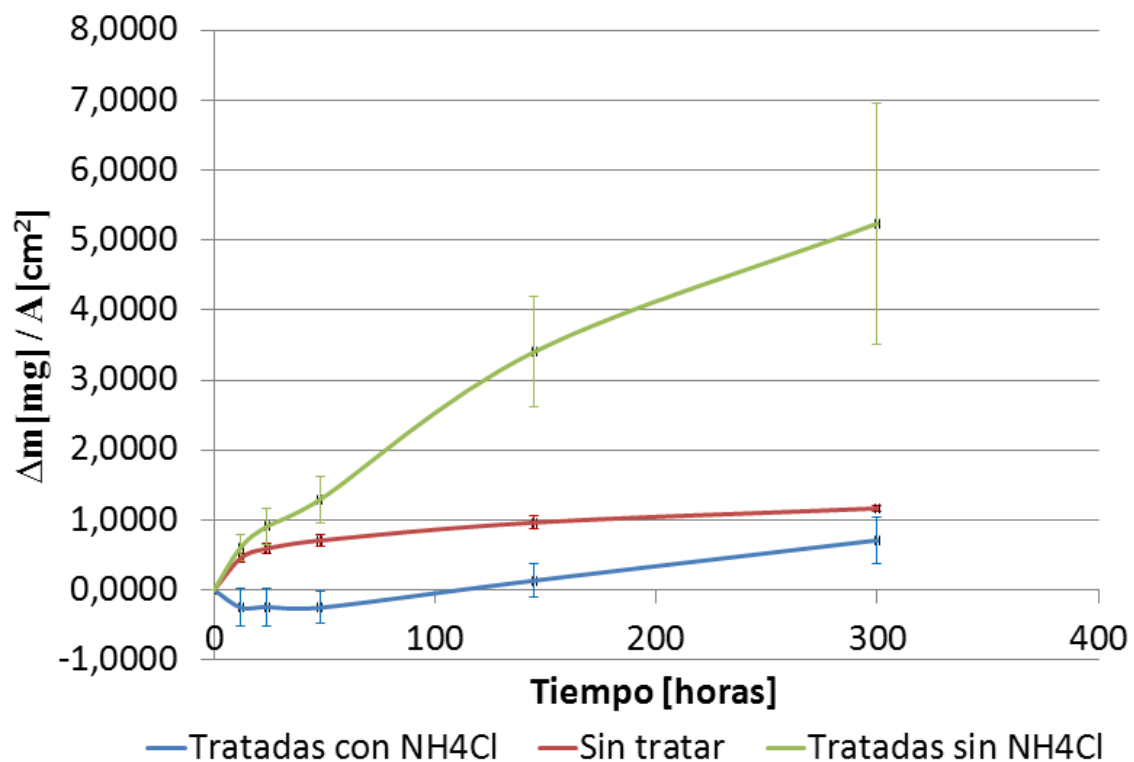


Figura V.9: Curvas de oxidación de muestras pulvimetalúrgicas tratadas a 950°C (tanto con NH_4Cl como sin NH_4Cl), con respecto a la curva de oxidación de muestras pulvimetalúrgicas sin tratar.

En las curvas de oxidación mostradas en la Figura V.9 puede observarse que, respecto a las muestras sin tratar (referencia), las muestras tratadas en presencia de NH_4Cl tienen un comportamiento a oxidación más beneficioso y las muestras tratadas en ausencia de NH_4Cl tienen un comportamiento a oxidación notablemente más perjudicial.

Puede verse en la curva de muestras tratadas con NH_4Cl , que inicialmente hubo pérdidas de masa; esto pudo ser debido bien a algún desprendimiento local y parcial en alguna parte del recubrimiento o bien, a que quizá en presencia de oxígeno y a alta temperatura (600°C) pudo, de alguna manera, volatilizarse parcialmente alguna especie.

Los valores aproximados de ganancia de masa a las 300 horas de oxidación son de unos 1.2 mg/cm^2 para el caso de muestra sin tratar, unos 5.2 mg/cm^2 para el caso de muestra tratada en ausencia de NH_4Cl y unos 0.7 mg/cm^2 para el caso de muestras tratadas con NH_4Cl , por lo que las diferencias son significativas, verificando un comportamiento beneficioso cuando se trata a las muestras con NH_4Cl y un comportamiento muy perjudicial cuando se trata a las muestras sin NH_4Cl .

V.3.2. Caracterización microestructural.

V.3.2.1. Muestras tratadas con 3% wt de NH_4Cl .

La variación del aspecto visual provocada por el tratamiento de oxidación, de las muestras tratadas a durante 2 horas a 950°C en presencia de NH_4Cl , se puede ver en la Figura V.10.

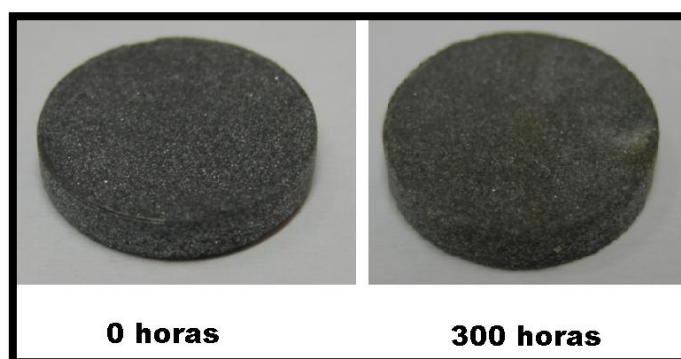


Figura V.10: Aspecto visual de muestras pulvimetalúrgicas tratadas durante 2 horas a 950°C en presencia de NH_4Cl , antes del tratamiento de oxidación (0 horas) y después del tratamiento de oxidación (300 horas).

En la Figura V.10 puede verse un recubrimiento formado por pequeñas partículas, en general, bastante bien adheridas al sustrato.

Un análisis por Rayos – X realizado a estas muestras arroja la información descrita en la Tabla V.6.

Muestras pulvimetalúrgicas tratadas a 950°C en presencia de NH ₄ Cl	A 0 horas de oxidación		A 300 horas de oxidación	
	Especies seguras	Especies posibles	Especies seguras	Especies posibles
DRX	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ (rutilo)	Ti ₃ AlN	Al ₂ O ₃	TiO ₂ (rutilo)

Tabla V.6: DRX de muestras pulvimetalúrgicas tratadas durante 2 horas a 950°C en presencia de NH₄Cl.

En este caso y según muestra la Tabla V.6, se puede asegurar que la especie claramente predominante, y con mucha diferencia, es la alúmina, tanto antes de la oxidación como después de ella, lo que determina que la capa de alúmina formada fue durante el tratamiento en presencia de NH₄Cl. Esto será explicado con mayor detalle en el apartado V.6 de este documento.

Una imagen superficial de estas muestras, obtenida mediante microscopía electrónica, puede verse en la Figura V.11.

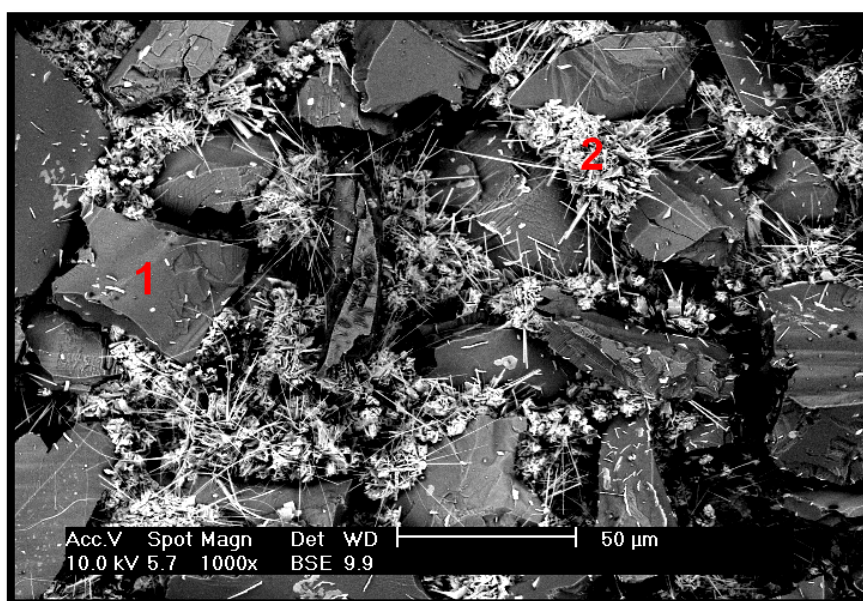


Figura V.11: Superficie de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 950°C en presencia de NH₄Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.

Las composiciones y características de las diferentes zonas de la Figura V.11 (obtenida mediante el detector BSE del MEB) vienen dadas en la Tabla V.7.

Zonas	Elementos (%at)					Características
	O	Na	Al	Ti	V	
Zona 1	47.93	-	49.44	2.63	-	Zona más oscura, 'piedras' que contienen Al y O (muy probablemente Al_2O_3)
Zona 2	62.22	9.76	5.16	22.31	0.55	Zona más clara, 'flores' que contienen Ti y O (muy probablemente TiO_2)

Tabla V.7: Composiciones y características de la superficie de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 950°C en presencia de NH_4Cl , oxidada a 600°C durante 300 horas.

En este caso, se pueden distinguir dos zonas en la superficie mostrada en la Figura V.11; las zonas más oscuras (zonas de tipo 1) corresponden a pequeñas partículas (formadas probablemente de Al_2O_3) adheridas al sustrato y, las zonas más claras (zonas de tipo 2), corresponden a zonas compuestas probablemente en su mayoría por óxido de titanio.

Un dato curioso, es el hecho de haber encontrado sodio en las zonas más claras; este resultado era inesperado, pero podría explicarse basándose en posibles impurezas introducidas por el NH_4Cl ; debido a que el sodio es un elemento muy afín al cloro, el NH_4Cl anteriormente mencionado pudiera contener impurezas de sodio, las cuales fueron adheridas al sustrato durante el tratamiento a 950°C (y sólo en este tratamiento, ya que en los demás no se ha descubierto sodio); por alguna razón, parte de esas posibles impurezas pudieron haber tenido algún tipo de reacción (simple o combinada) con el sustrato, quedándose adheridas a él a la temperatura de 950°C; no obstante, este suceso no es objeto de este proyecto y ha sido mencionado como curiosidad.

Una imagen más representativa para el análisis de la capa de óxidos formada es la de la sección transversal de la muestra, la cual puede verse en la Figura V.12.

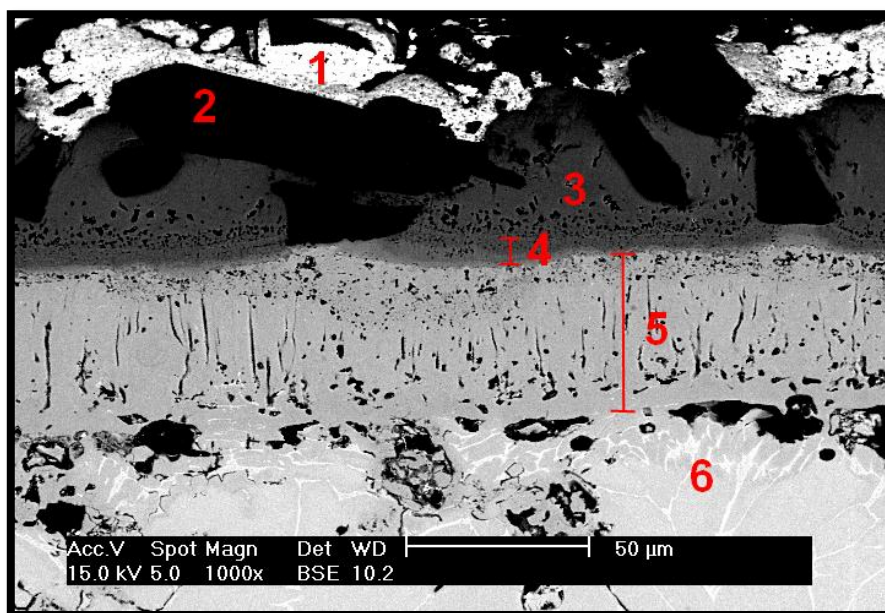


Figura V.12: Sección transversal de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 950°C en presencia de NH_4Cl , oxidada a 600°C durante 300 horas.

Las composiciones y características de las diferentes zonas de la Figura V.12 (obtenida mediante el detector BSE del MEB) vienen dadas en la Tabla V.8.

Zonas	Elementos (%at)				Características
	O	Al	Ti	V	
Zona 1	-	-	-	-	Zona formada por Cu
Zona 2	47.75	52.25	-	-	Zona oscura, 'bloques' de Al, O
Zona 3	56.03	3.21	40.76	-	Zona gris oscura, mayoritariamente Ti, O, porosa
Capa 4	59.39	-	40.61	-	Capa gris oscuro, Ti, O, microporos, espesor de unos 5μm
Capa 5	40.57	2.54	56.89	-	Capa gris claro, mayoritariamente Ti, O, grietas transversales, porosa, espesor de unos 50μm
Zona 6	-	-	-	-	Substrato, con composición propia de la aleación Ti-6Al-4V, porosa

Tabla V.8: Composiciones y características de sección transversal de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 950°C en presencia de NH_4Cl , oxidada a 600°C durante 300 horas.

En la sección transversal mostrada en la Figura V.12, se observan varias zonas; la zona 1 corresponde al recubrimiento de cobre protector aplicado a las muestras; la zona 6 corresponde al sustrato; las zonas pertenecientes a la capa de óxidos formada son las zonas 2, 3, 4 y 5; las zonas de tipo 2 son bloques de Al_2O_3 adheridos a la capa de óxidos que hay debajo, la cual engloba la zona 3 y las capas 4 y 5; las zonas de tipo 3 (de color gris oscuro) están formadas por óxido de titanio y tienen una gran presencia de poros, los cuales se van haciendo más numerosos y pequeños a medida que aumenta la distancia a la superficie de la muestra; la capa 4 es una delgada capa de unos $5\mu\text{m}$ de espesor, la cual está muy afectada por microporosidades y está formada fundamentalmente por óxido de titanio; la capa 5 (de color gris más claro) es una capa bastante espesa (unos $50\mu\text{m}$), con multitud de grietas transversales y poros de gran tamaño, la cual vuelve a estar formada en su gran mayoría por óxido de titanio; la zona 6 es el sustrato y pueden apreciarse poros bastante grandes, explicados por el origen pulvimetalúrgico de la muestra.

V.3.2.2. Muestras tratadas sin NH_4Cl .

La variación del aspecto visual provocada por el tratamiento de oxidación, de las muestras tratadas a durante 2 horas a 950°C en ausencia de NH_4Cl , se puede ver en la Figura V.13.

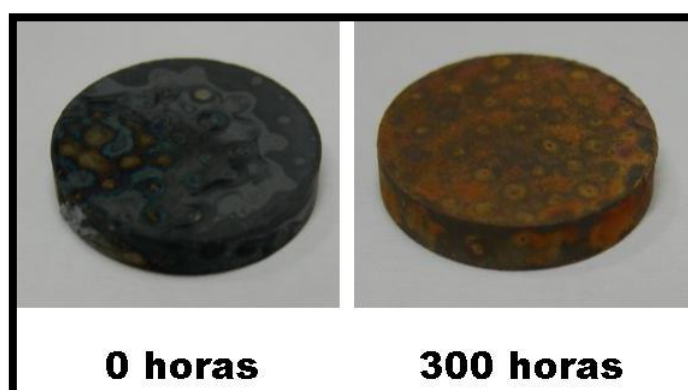


Figura V.13: Aspecto visual de muestras pulvimetalúrgicas tratadas durante 2 horas a 950°C sin NH_4Cl , antes del tratamiento de oxidación (0 horas) y después del tratamiento de oxidación (300 horas).

Por otro lado, un análisis mediante difracción de Rayos – X aplicado sobre estas muestras, arroja la información contenida en la Tabla V.9.

Muestras pulvimetalúrgicas tratadas a 950°C sin NH ₄ Cl	A 0 horas de oxidación		A 300 horas de oxidación	
	Especies seguras	Especies posibles	Especies seguras	Especies posibles
DRX	Ti	TiO ₂	TiO ₂ (rutilo)	-

Tabla V.9: DRX de muestras pulvimetalúrgicas tratadas durante 2 horas a 950°C sin NH₄Cl.

En la Tabla V.9 puede verse como, antes de ser oxidadas, las muestras presentaban principalmente titanio en su superficie, lo cual es deseable; después del proceso de oxidación, la principal y mayoritaria especie encontrada mediante este método en la superficie de las muestras fue rutilo.

Una imagen de una sección transversal de estas muestras, obtenida mediante el MEB, se expone en la Figura V.14.

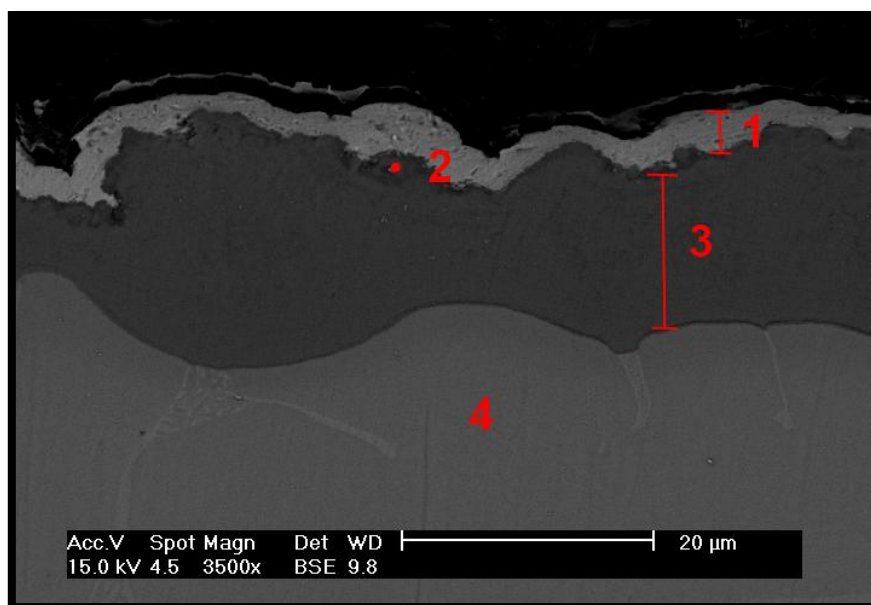


Figura V.14: Sección transversal de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 950°C sin NH₄Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.

Las composiciones y características de las diferentes zonas de la Figura V.14 (obtenida mediante el detector BSE del MEB) vienen dadas en la Tabla V.10.

Zonas	Elementos (%at)				Características
	O	Al	Ti	V	
Capa 1	-	-	-	-	Capa formada por Cu
Punto 2	57.39	20.20	22.01	0.40	Puntos oscuros de capa 3, con más Al, O que en capa 3
Capa 3	53.99	4.21	40.91	0.89	Capa gris oscura, principalmente Ti, O, espesor de unos 15µm
Zona 4	-	-	-	-	Substrato, con composición propia de la aleación Ti-6Al-4V

Tabla V.10: Composiciones y características de sección transversal de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 950°C sin NH₄Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.

En la sección transversal de las muestras pulvimetalúrgicas tratadas a 950°C en ausencia de NH₄Cl, se pueden distinguir varias zonas; la capa 1 corresponde al cobre utilizado para recubrir las muestras; la capa 3 (de color gris oscuro) es una capa de unos 15µm de espesor, posiblemente con cierta microporosidad y formada mayoritariamente por óxido de titanio; dicha capa parece contener ciertos puntos en su parte más cercana a la superficie de la muestra (puntos 2, de color gris un poco más oscuro), con una composición mayor de aluminio con respecto a las zonas más internas de la capa 3; la zona 4 es el sustrato.

En este caso, comparando la morfología y composición de las secciones transversales de las muestras tratadas a 950°C en presencia de NH₄Cl (ver Figura V.12 y Tabla V.8), y en ausencia de NH₄Cl (ver Figura V.14 y Tabla V.10), se puede observar que en las muestras tratadas con NH₄Cl existe una morfología completamente diferente, con bloques superficiales de Al₂O₃ que no son observados en las muestras tratadas sin NH₄Cl, en las que sólo se observa una concentración mayor de aluminio en las zonas más externas de la capa de óxidos (sin llegar a formar los bloques anteriormente mencionados); esto será analizado con más detalle en el apartado V.6.2.1.

V.4. Análisis de tratamiento a 600°C de muestras pulvimetalúrgicas.

V.4.1. Curvas de oxidación.

Las curvas de oxidación de las muestras tratadas a 600°C (tanto en presencia de NH₄Cl como en su ausencia), junto con la curva de oxidación de las muestras sin tratar (a modo de referencia), vienen representadas en la Figura V.15.

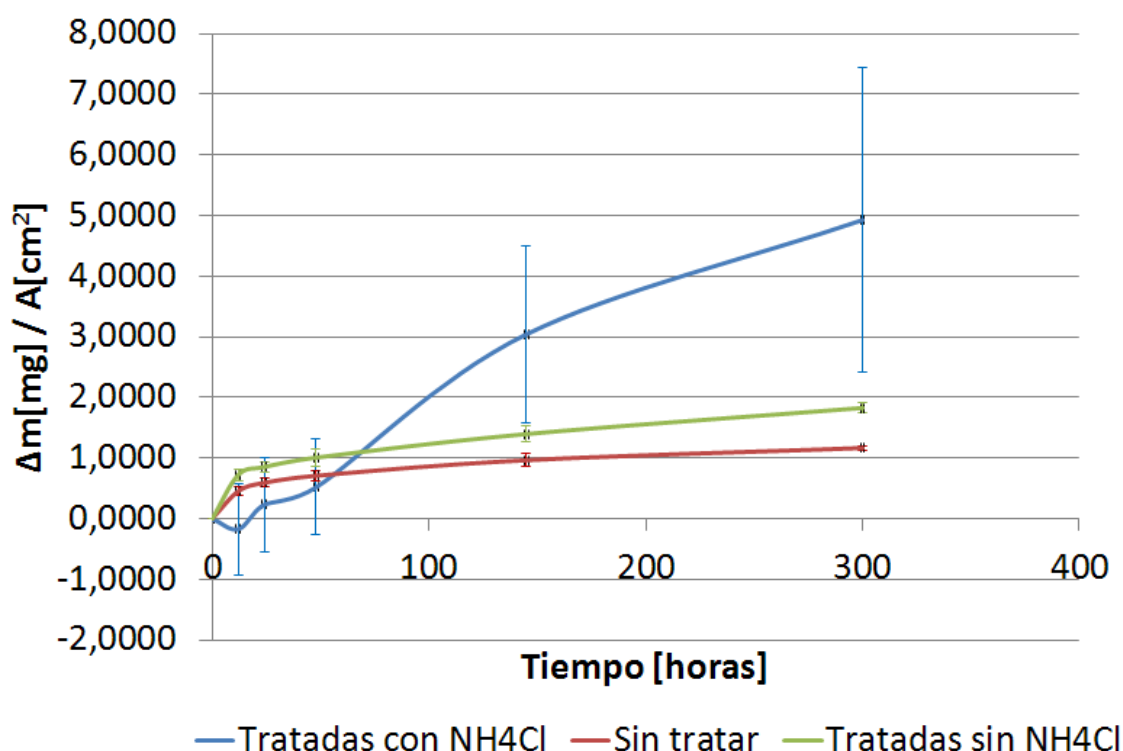


Figura V.15: Curvas de oxidación de muestras pulvimetalúrgicas tratadas a 600°C (tanto con NH₄Cl como sin NH₄Cl), con respecto a la curva de oxidación de muestras pulvimetalúrgicas sin tratar.

En la Figura V.15 puede observarse que, haya NH₄Cl o no lo haya, el tratamiento de muestras a 600°C resulta desfavorable en lo que resistencia a oxidación se refiere, resultando en concreto fuertemente desfavorable en el caso en el que el tratamiento ha sido realizado en presencia de NH₄Cl. El comportamiento a oxidación de las muestras tratadas a 600°C sin NH₄Cl resulta sensiblemente desfavorable. La forma quebradiza del primer tramo de la curva de oxidación de las muestras tratadas con NH₄Cl podría explicarse basándose en el hecho de que la capa de óxidos formada en ese tipo de muestras era bastante inestable, por lo que la variación de masa en realidad venía dada por la suma de los efectos de ganancia de masa por oxidación y la pérdida de la misma por desprendimiento parcial de dicha capa de óxidos inestable (ver Figura V.16).

Los valores aproximados de ganancia de masa a las 300 horas de oxidación son de unos 1.2 mg/cm² para el caso de muestra sin tratar, unos 1.8 mg/cm² para el caso de muestra tratada en ausencia de NH₄Cl y unos 5 mg/cm² para el caso de muestras tratadas con NH₄Cl, por lo que las diferencias, concretamente en el caso de muestra tratada con NH₄Cl, son, a 600°C, bastante elevadas y desfavorables.

V.4.2. Caracterización microestructural.

V.4.2.1. Muestras tratadas con 3% wt de NH_4Cl .

La variación del aspecto visual provocada por el tratamiento de oxidación, de las muestras tratadas a durante 2 horas a 600°C en presencia de NH_4Cl , se puede ver en la Figura V.16.



Figura V.16: Aspecto visual de muestras pulvimetalúrgicas tratadas durante 2 horas a 600°C en presencia de NH_4Cl , antes del tratamiento de oxidación (0 horas) y después del tratamiento de oxidación (300 horas).

Como puede verse en la Figura V.16, la capa de óxidos formada en estas muestras era muy inestable, ya que no estaba lo suficientemente bien adherida al sustrato.

Por otro lado, los análisis realizados mediante Rayos – X se presentan en la Tabla V.11.

Muestras pulvimetalúrgicas tratadas a 600°C en presencia de NH_4Cl	A 0 horas de oxidación		A 300 horas de oxidación	
	Especies seguras	Especies posibles	Especies seguras	Especies posibles
DRX	TiO_2 (rutilo), Ti	$\text{H}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$	TiO_2 (rutilo)	-

Tabla V.11: DRX de muestras pulvimetalúrgicas tratadas durante 2 horas a 600°C en presencia de NH_4Cl .

En la Tabla V.11 se observa que, antes de iniciar el proceso de oxidación, estas muestras ya tenían probablemente algo de óxido de titanio en su superficie. Esto pudo ser debido a una presencia de oxígeno durante el tratamiento en atmósfera de argón, y dado que el titanio es un elemento altamente afín por el oxígeno, podría haber sido parcialmente oxidado.

Después del proceso de oxidación, la especie encontrada es indudablemente óxido de titanio (rutilo) (como cabría esperar).

La Figura V.17 muestra una imagen obtenida por microscopía electrónica de la superficie de la muestra.

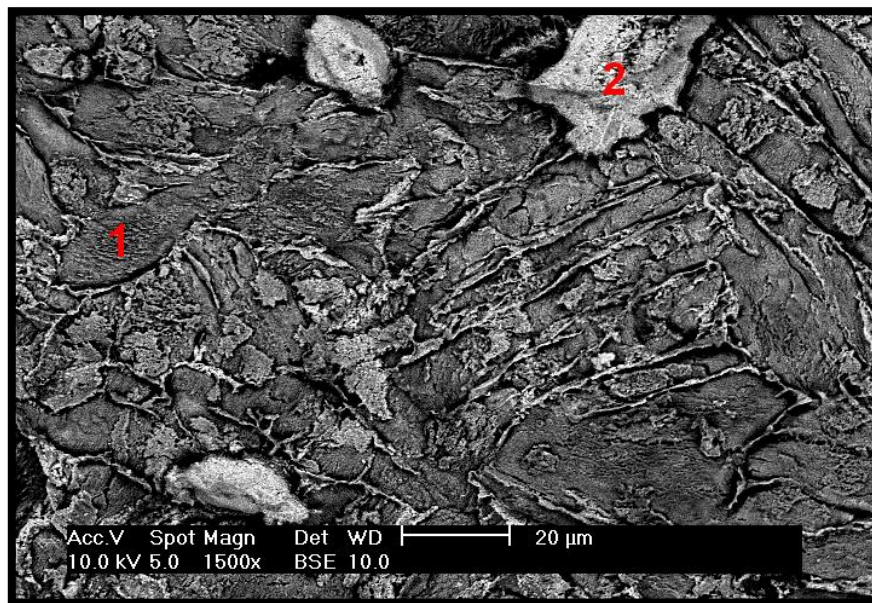


Figura V.17: Superficie de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 600°C en presencia de NH_4Cl , oxidada a 600°C durante 300 horas.

Las composiciones y características de las diferentes zonas de la Figura V.17 (obtenida mediante el detector BSE del MEB) vienen dadas en la Tabla V.12.

Zonas	Elementos (%at)				Características
	O	Al	Ti	V	
Zona 1	52.92	32.03	15.05	-	Zona más oscura, contiene Ti, Al, O
Zona 2	51.12	12.58	36.30	-	Zona más clara, mayoritariamente Ti, O

Tabla V.12: Composiciones y características de la superficie de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 600°C en presencia de NH_4Cl , oxidada a 600°C durante 300 horas.

Como se puede apreciar en la Figura V.17, el panorama superficial de la muestra es no uniforme y no homogéneo, presentando frecuentes relieves de varias tonalidades (principalmente dos, correspondientes a las dos zonas señaladas); ambas zonas están compuestas, probablemente, por una mezcla de óxidos de titanio y aluminio, pero en las zonas

de tipo 1 hay mayor cantidad de aluminio que de titanio y en las zonas de tipo 2 hay mayor cantidad de titanio que de aluminio. Según este análisis, es posible que exista óxido de aluminio (Al_2O_3) en la superficie de las muestras, lo cual no fue observado mediante el análisis de Rayos – X; una posible explicación para explicar este hecho podría estar basada en la inestabilidad de la capa de óxidos formada en estas muestras, de manera que superficialmente hay zonas de la muestra en las que parte de la capa de óxidos fue desprendida, por lo que, dependiendo de en qué zonas se hubieran realizado los análisis, la información arrojada podría variar sustancialmente.

La sección transversal de la muestra es más representativa para estudiar la capa de óxidos y puede verse en la Figura V.18.

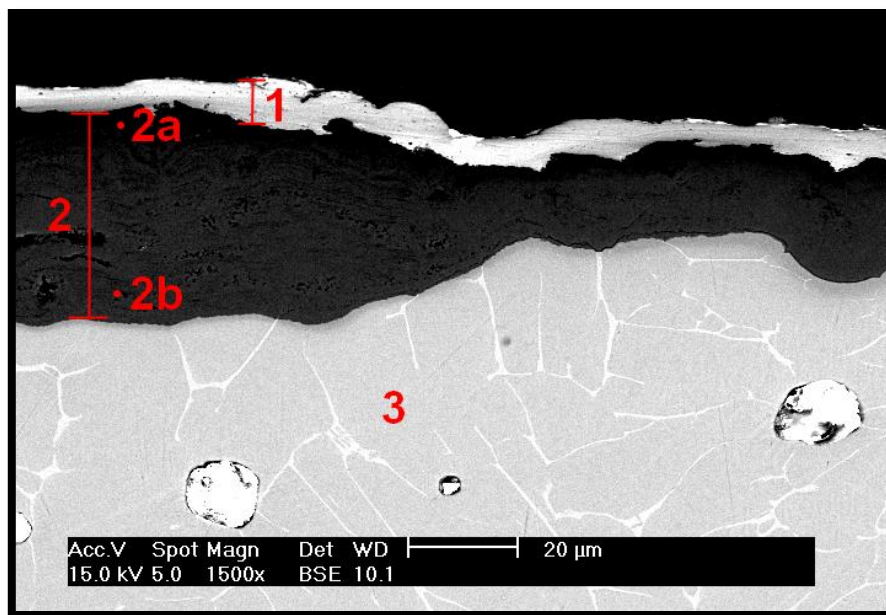


Figura V.18: Sección transversal de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 600°C en presencia de NH_4Cl , oxidada a 600°C durante 300 horas.

Las composiciones y características de las diferentes zonas de la Figura V.18 (obtenida mediante el detector BSE del MEB) vienen dadas en la Tabla V.13.

Zonas		Elementos (%at)				Características
		O	Al	Ti	V	
Capa 1		-	-	-	-	Capa formada por Cu
Capa 2	Punto 2a	64.67	18.77	16.56	-	Zona superior de capa 2, contiene Ti, Al, O
	Punto 2b	60.78	4.31	34.91	-	Zona inferior de capa 2, mayoritariamente Ti, O
Zona 3		-	-	-	-	Substrato, con composición propia de la aleación Ti-6Al-4V

Tabla V.13: Composiciones y características de sección transversal de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 600°C en presencia de NH₄Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.

En la Figura V.18 se observa cómo se ha formado una capa (capa 2) intermedia entre el sustrato (zona 3) y la capa protectora de cobre (capa 1), de entre unos 20µm y hasta unos 40µm de espesor (según la zona, ya que dicho espesor es no uniforme); esta capa tiene una composición variable en dirección transversal, es decir, la composición va cambiando dentro de la capa según se esté más cerca de la superficie de la muestra o más lejos; nuevamente, se observa que hay una pequeña o nula concentración de aluminio en las zonas inferiores de la capa 2 (punto 2b), el cual está formado casi exclusivamente por oxígeno y titanio, y una mayor concentración de aluminio según se va hacia zonas superiores de dicha capa 2 (punto 2a) (aunque sin dejar de existir titanio). En cuanto a la porosidad puede decirse que la capa 2 es bastante porosa, con multitud de pequeños poros distribuidos en toda ella y, eventualmente, con algunos poros bastante más grandes. En el sustrato también se pueden observar poros de gran tamaño, los cuales se explican fácilmente si se tiene en cuenta que la muestra analizada fue fabricada mediante procesos pulvimetalúrgicos.

V.4.2.2. Muestras tratadas sin NH₄Cl.

La variación del aspecto visual provocada por el tratamiento de oxidación, de las muestras tratadas a durante 2 horas a 600°C en ausencia de NH₄Cl, se puede ver en la Figura V.19.



Figura V.19: Aspecto visual de muestras pulvimetalúrgicas tratadas durante 2 horas a 600°C sin NH_4Cl , antes del tratamiento de oxidación (0 horas) y después del tratamiento de oxidación (300 horas).

En este caso, como puede verse por comparación entre la Figura V.16 y la Figura V.19, la capa de óxidos formada en estas muestras es más estable que la capa de óxidos formada en el caso en el que se trató a las muestras en presencia de NH_4Cl .

La información desprendida del análisis mediante Rayos – X practicado a estas muestras queda recogido en la Tabla V.14.

Muestras pulvimetalúrgicas tratadas a 600°C sin NH_4Cl	A 0 horas de oxidación		A 300 horas de oxidación	
	Especies seguras	Especies posibles	Especies seguras	Especies posibles
DRX	Ti	AlTi_3	TiO_2 (rutilo), $\text{TiN}_{0.30}$	Ti

Tabla V.14: DRX de muestras pulvimetalúrgicas tratadas durante 2 horas a 600°C sin NH_4Cl .

En la Tabla V.14 se puede ver que antes de la oxidación, el análisis por DRX sólo detecta titanio (salvo quizá algo de AlTi_3); después de la oxidación, la especie predominante es el rutilo (y quizá algo de anatasa) y posiblemente se haya formado también algo del nitruro $\text{TiN}_{0.30}$.

Una imagen de una sección transversal de estas muestras puede verse en la Figura V.20.

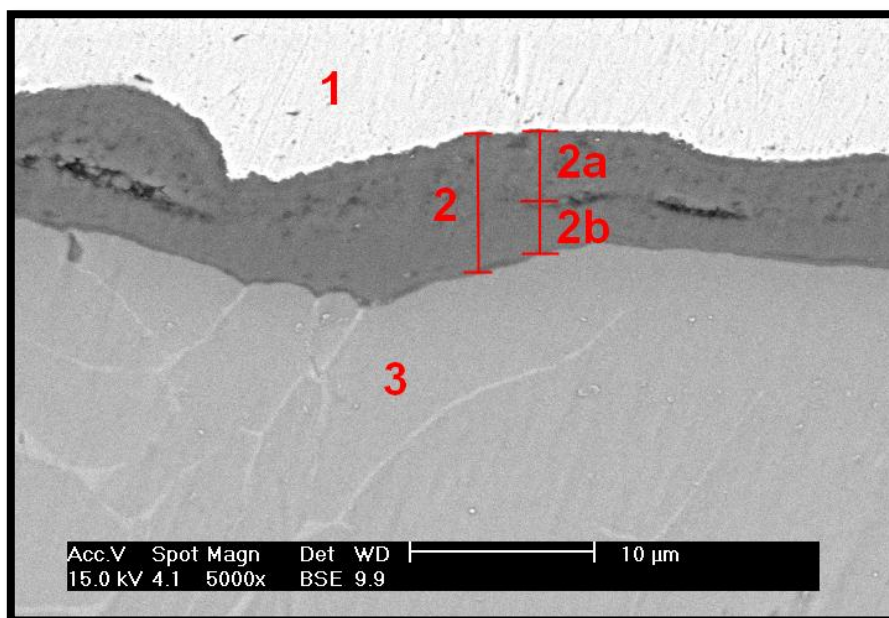


Figura V.20: Sección transversal de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 600°C sin NH_4Cl , oxidada a 600°C durante 300 horas.

Las composiciones y características de las diferentes zonas de la Figura V.20 (obtenida mediante el detector BSE del MEB) vienen dadas en la Tabla V.15.

Zonas		Elementos (%at)				Características
		O	Al	Ti	V	
Capa 1		-	-	-	-	Capa formada por Cu
Capa 2	Subcapa 2a	61.69	6.15	31.52	0.64	Porosa, mayoritariamente Ti, O, algo de Al, espesor de unos 4μm
	Subcapa 2b	59.85	1.13	38.43	0.59	Mayoritariamente Ti, O, espesor de unos 4μm
Zona 3		-	-	-	-	Substrato, con composición propia de la aleación Ti-6Al-4V

Tabla V.15: Composiciones y características de sección transversal de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 600°C sin NH_4Cl , oxidada a 600°C durante 300 horas.

En la Figura V.20 se observa que se ha formado una capa intermedia (capa 2) de óxidos de unos 8μm de espesor, la cual ha sido dividida, a su vez, en otras dos subcapas (subcapa 2a y subcapa 2b). En la subcapa 2a se aprecia una concentración notablemente mayor de poros y sensiblemente mayor de aluminio con respecto a la subcapa 2b; no obstante, en ambas

subcapas, la presencia de óxido de titanio es la predominante. La zona 1 es el recubrimiento protector de cobre y la zona 3 es el substrato.

Comparando la morfología y composición de las secciones transversales de las muestras tratadas a 600°C en presencia de NH_4Cl (ver Figura V.18 y Tabla V.13) y en ausencia de NH_4Cl (ver Figura V.20 y Tabla V.15), se puede observar que en las muestras tratadas con NH_4Cl existe una capa de óxido de titanio considerablemente más gruesa y con una concentración de aluminio mayor en las zonas más externas de la misma; esto será analizado con más detalle en el apartado V.6.2.2.

V.5. Análisis de tratamiento a 200°C de muestras pulvimetalúrgicas.

En este apartado se pretender extraer la información obtenida, por medios experimentales, de los tratamientos realizados a muestras pulvimetalúrgicas a 200°C (tanto en presencia de NH_4Cl como en su ausencia) y del tratamiento de oxidación.

V.5.1. Curvas de oxidación.

Las curvas de oxidación obtenidas para las muestras que fueron tratadas a 200°C (tanto en presencia de NH_4Cl como en su ausencia), junto con la curva de oxidación de la muestra sin tratar (referencia), se muestran en la Figura V.21.

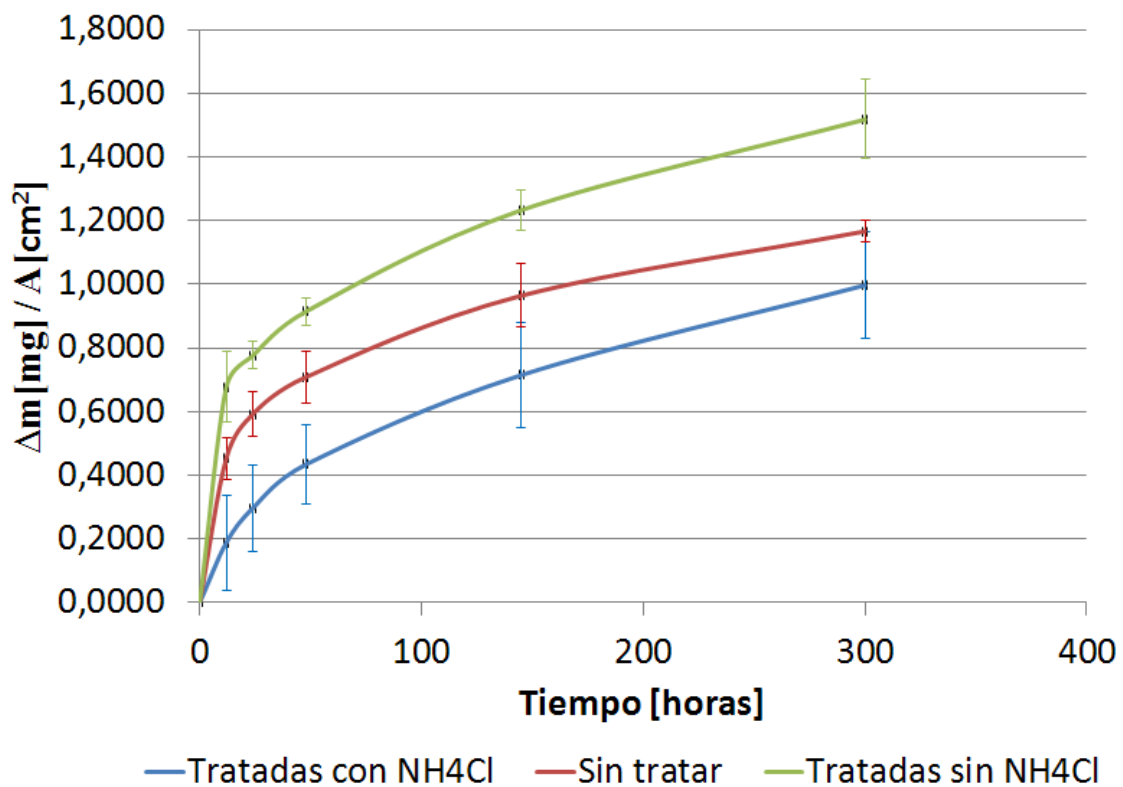


Figura V.21: Curvas de oxidación de muestras pulvimetalúrgicas tratadas a 200°C (tanto con NH₄Cl como sin NH₄Cl), con respecto a la curva de oxidación de muestras pulvimetalúrgicas sin tratar.

Las curvas de oxidación representadas en la Figura V.21 muestran que, respecto a la muestra sin tratamiento, se tiene un mejor comportamiento a oxidación cuando el tratamiento a 200°C se realizó en presencia de NH₄Cl y un peor comportamiento cuando el tratamiento fue realizado sin NH₄Cl. Esto indica que el tratamiento con NH₄Cl aumenta la resistencia a la oxidación a alta temperatura, siendo el responsable de ello el NH₄Cl y no el tratamiento en sí a 200°C, ya que las muestras tratadas a esta temperatura en ausencia de NH₄Cl se comportan peor incluso que las que no se trataron. No obstante, estos resultados serán analizados con mayor detalle en el apartado V.6.2.3.

A las 300 horas, la muestra tratada sin NH₄Cl tenía un valor de ganancia de masa de unos 1.5 mg/cm², mientras que en el caso de la muestra tratada con NH₄Cl se tenía un valor de aproximadamente 1 mg/cm²; estas diferencias no son demasiado grandes pero sí apreciables.

V.5.2. Caracterización microestructural.

V.5.2.1. Muestras tratadas con 3% wt de NH₄Cl.

La variación del aspecto visual provocada por el tratamiento de oxidación, de las muestras tratadas a durante 2 horas a 200°C en presencia de NH_4Cl , se puede ver en la Figura V.22.



Figura V.22: Aspecto visual de muestras pulvimetalúrgicas tratadas durante 2 horas a 200°C en presencia de NH_4Cl , antes del tratamiento de oxidación (0 horas) y después del tratamiento de oxidación (300 horas).

Las imágenes mostradas en la Figura V.22 son similares a las imágenes correspondientes a la muestra sin tratamiento (ver Figura V.4), lo que indica que el tratamiento a 200°C en presencia del NH_4Cl no ha modificado en gran medida, a simple vista, el aspecto visual de las muestras.

Los resultados del análisis mediante Rayos – X se exponen en la Tabla V.16.

Muestras pulvimetalúrgicas tratadas a 200°C en presencia de NH_4Cl	A 0 horas de oxidación		A 300 horas de oxidación	
	Especies seguras	Especies posibles	Especies seguras	Especies posibles
DRX	Ti	Ti_3N_2	TiO_2 (rutilo), Ti	$\text{TiN}_{0.26}$

Tabla V.16: DRX de muestras pulvimetalúrgicas tratadas durante 2 horas a 200°C en presencia de NH_4Cl .

En la Tabla V.16 se puede comprobar que, antes de la oxidación de la muestras, la superficie estaba compuesta principalmente por titanio y quizá por algún nitruro de este; después de la oxidación, el componente mayoritario era óxido de titanio (rutilo).

Por otra parte, en Figura V.23 se puede ver una imagen de la superficie de estas muestras tomada mediante el detector de electrones secundarios (SE) del MEB, en la que se puede ver la topografía de dicha superficie.

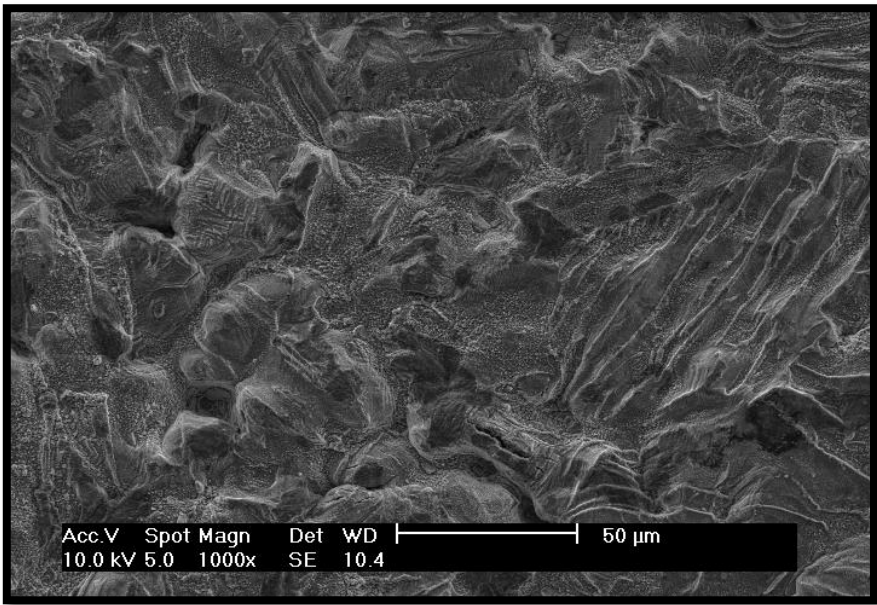


Figura V.23: Superficie de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 200°C en presencia de NH₄Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.

La Figura V.23 muestra una serie de rugosidades y poros, teniendo una topografía similar muy similar a la mostrada en la Figura V.5. No obstante, un análisis hecho mediante el detector BSE del MEB, reveló la composición (representada en la Tabla V.17), siendo prácticamente homogénea en toda la superficie.

Zonas	Elementos (%at)				Características
	O	Al	Ti	V	
Toda la superficie	52.56	17.13	25.07	5.24	Superficie prácticamente homogénea en composición, muy rugosa y con cierta porosidad

Tabla V.17: Composición y características de la superficie de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 200°C en presencia de NH₄Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.

La información contenida en la Tabla V.17 pone de manifiesto la presencia de elementos como el oxígeno, el aluminio, el titanio y el vanadio, por lo que es muy posible que se pueda tener una presencia de óxido de titanio, pudiendo existir también algo de óxido de aluminio.

Una imagen más relevante para el estudio de la formación de óxidos es la de la sección transversal de la muestra (ver Figura V.24).

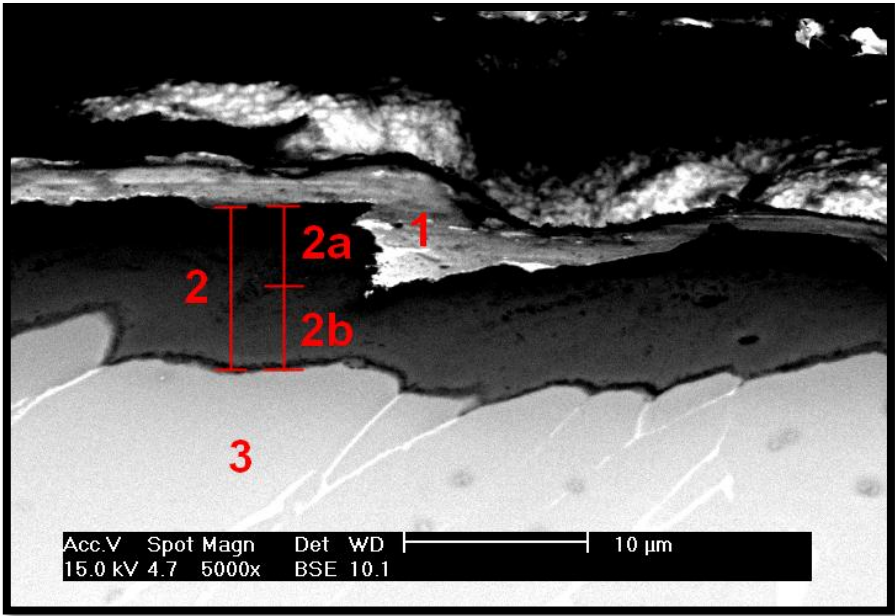


Figura V.24: Sección transversal de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 200°C en presencia de NH₄Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.

Las composiciones y características de las diferentes zonas de la Figura V.24 (obtenida mediante el detector BSE del MEB) vienen dadas en la Tabla V.18.

Zonas		Elementos (%at)				Características
		O	Al	Ti	V	
Capa 1		-	-	-	-	Capa formada por Cu
Capa 2	Subcapa 2a	70.86	7.00	22.14	-	Oscura, contiene Ti, Al, O, espesor de unos 5μm
	Subcapa 2b	65.03	0.60	34.37	-	Porosa, contiene Ti, O, espesor de unos 5μm
Zona 3		-	-	-	-	Substrato, con composición propia de la aleación Ti-6Al-4V

Tabla V.18: Composiciones y características de sección transversal de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 200°C en presencia de NH₄Cl, oxidada a 600°C durante 300 horas.

En la Figura V.24 se observan varias capas; la capa 1 corresponde al recubrimiento de cobre protector; la zona 3 corresponde al sustrato; la capa de óxidos (capa 2), principalmente formada por óxido de titanio, tiene unos 10μm de espesor y nuevamente se vuelve a hacer una división en subcapas; en la subcapa superior (subcapa 2a) hay una concentración mayor de óxido de aluminio que en la subcapa 2b, aunque el óxido de titanio es predominante en toda la capa 2.

V.5.2.2. Muestras tratadas sin NH_4Cl .

La variación del aspecto visual provocada por el tratamiento de oxidación, de las muestras tratadas a durante 2 horas a 200°C en ausencia de NH_4Cl , se puede ver en la Figura V.25.

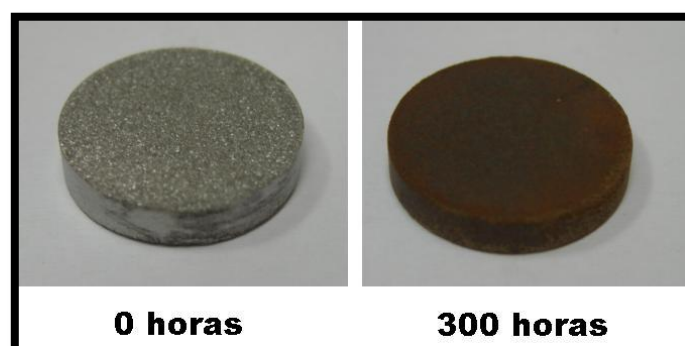


Figura V.25: Aspecto visual de muestras pulvimetalúrgicas tratadas durante 2 horas a 200°C sin NH_4Cl , antes del tratamiento de oxidación (0 horas) y después del tratamiento de oxidación (300 horas).

Nuevamente, el aspecto visual que se tiene en este caso es similar al que se tenía en el caso de las muestras sin tratar, por lo que, a primera vista, el tratamiento a 200°C sin NH_4Cl no ha modificado sustancialmente el aspecto visual.

Los resultados obtenidos mediante Rayos – X se muestran en la Tabla V.19.

Muestras pulvimetalúrgicas tratadas a 200°C sin NH_4Cl	A 0 horas de oxidación		A 300 horas de oxidación	
	Especies seguras	Especies posibles	Especies seguras	Especies posibles
DRX	Ti	-	TiO_2 (rutilo), $\text{TiN}_{0.30}$	TiO_2 (anatasa)

Tabla V.19: DRX de muestras pulvimetalúrgicas tratadas durante 2 horas a 200°C sin NH_4Cl .

En este caso y según indica la Tabla V.19, se puede observar mediante los análisis de Rayos – X, que antes de oxidar las muestras sólo se encontraba titanio (es lo esperado y deseable) y después de oxidarlas se había formado fundamentalmente óxido de titanio (principalmente rutilo y quizá algo de anatasa).

Una imagen de la sección transversal de la muestra se representa en la Figura V.26.

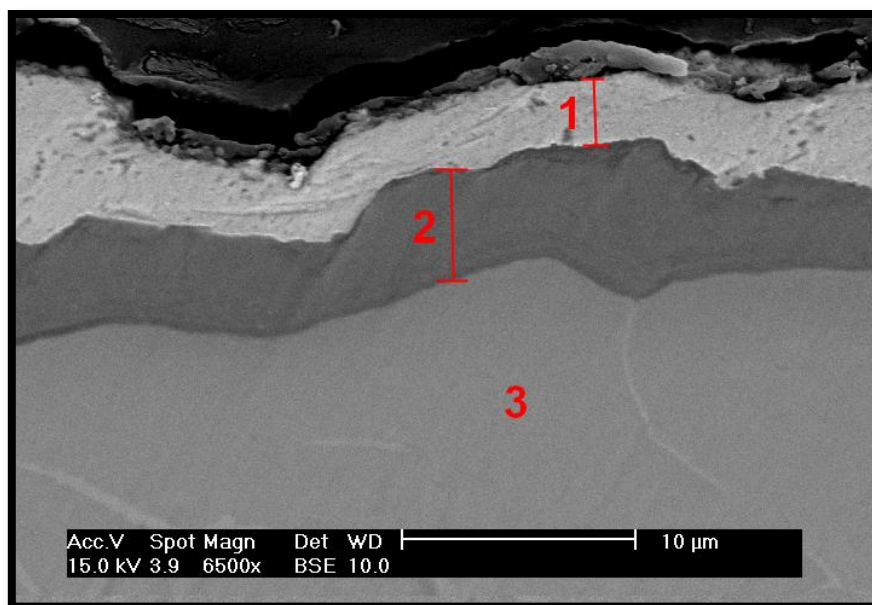


Figura V.26: Sección transversal de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 200°C sin NH_4Cl , oxidada a 600°C durante 300 horas.

Las composiciones y características de las diferentes zonas de la Figura V.26 (obtenida mediante el detector BSE del MEB) vienen dadas en la Tabla V.20.

Zonas	Elementos (%at)				Características
	O	Al	Ti	V	
Capa 1	-	-	-	-	Capa formada por Cu
Capa 2	60.19	0.92	38.23	0.66	Color gris oscuro, contiene Ti, O, espesor de unos 5µm
Zona 3	-	-	-	-	Substrato, con composición propia de la aleación Ti-6Al-4V

Tabla V.20: Composiciones y características de sección transversal de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2h a 200°C sin NH_4Cl , oxidada a 600°C durante 300 horas.

La Figura V.26 muestra varias zonas; la capa 1 corresponde al cobre protector con el que se recubrió a la muestra, la zona 3 es el sustrato y la capa 2 es la capa de óxidos, de unos 5µm de espesor, aparente no porosa (salvo microporosidad) y formada por óxido de titanio en su mayoría, salvo quizá, en las zonas superiores de dicha capa, que es posible que haya un poco más de aluminio, pero en proporciones muy pequeñas.

Comparando la composición de las secciones transversales de las muestras tratadas a 200°C en presencia de NH_4Cl (ver Tabla V.18) y en ausencia de NH_4Cl (ver Tabla V.20), se puede observar que en las muestras tratadas con NH_4Cl existe una capa exterior más rica en aluminio

que en las muestras tratadas sin NH_4Cl ; las causas de esto se analizarán y se intentarán explicar en el apartado V.6.2.3.

V.6. Comentarios generales y análisis global de resultados.

Una vez expuestos todos los resultados y extraída la información arrojada por la experimentación, se harán alguna hipótesis y supuestos teóricos que quizá pudieran explicar, al menos parcialmente, las diferencias encontradas. Hay que destacar que, dado que lo que en este proyecto se quiere estudiar no ha sido estudiado antes, las hipótesis teóricas extraídas de la literatura no son específicas de lo que aquí se ha realizado, sino que corresponden a experimentos parecidos (como por ejemplo experimentos en compuestos Ti-Al, que tienen mucha más cantidad de Al que la aleación Ti-6Al-4V aquí estudiada), por lo que lo único que puede hacerse con esta información es intentar hacer una extrapolación razonada al caso presentado en este proyecto. Algunas de las consideraciones teóricas se muestran a continuación.

V.6.1. Influencia del método de obtención de las muestras.

Las diferencias, en cuanto a comportamiento a oxidación de refiere, entre muestras pulvimetalúrgicas sin tratamiento y muestras laminadas sin tratamiento, vienen representadas en la Figura V.3, en la que puede observarse que las muestras laminadas tienen un mejor comportamiento a oxidación.

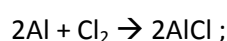
Esto es debido, fundamentalmente, a que en las muestras pulvimetalúrgicas existe una rugosidad superficial notablemente mayor, lo que aumenta el área efectiva de contacto entre la muestra y el oxígeno presente, por lo que la superficie de la muestra pulvimetalúrgica se ve más atacada.

Por lo demás, en cuanto a la morfología y dimensiones de la capa de óxido formada (principalmente de óxido de titanio), se puede ver, por comparación de la Figura V.6 y de la Figura V.8, que los resultados son muy similares en las muestras pulvimetalúrgicas y en las laminadas, respectivamente.

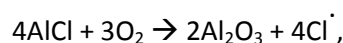
V.6.2. Influencia del NH_4Cl a las diferentes temperaturas ensayadas en muestras pulvimetalúrgicas.

En este apartado se pretende discutir y explicar la influencia que ha podido tener la presencia de una mezcla de polvos de un 3% en peso de NH_4Cl y un 97% de Al_2O_3 en los tratamientos realizados a 200°C, 600°C y 950°C.

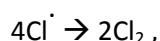
Un estudio realizado [58], lanza la hipótesis de que el hecho de dopar con cloro la capa de TiO_2 reduce el número de vacantes para que el oxígeno penetre, por lo que se frena en gran medida el proceso de oxidación; sin embargo, la anterior afirmación no explica la formación de la capa de Al_2O_3 observada por otros estudios; en uno de esos otros estudios [46] se oxidan muestras de Ti-Al a 900°C , previamente halogenadas por implantación iónica, y se muestra un esquema teórico de la formación de cloruros de titanio y cloruros de aluminio por el efecto del cloro, mencionando además que, debido a la formación de especies volátiles, se puede llegar a un cierto valor de presión de vapor (unos 10^{-5} bar) con un consumo significativo de metal, de manera que a partir de ese valor y para presiones de vapor mayores, el aluminio se evapora para formar cloruros de aluminio (en particular AlCl), mientras que la mayoría de titanio se queda en el sustrato. Esta evaporación de Al, junto con el cloro molecular presente, lleva a la siguiente reacción:



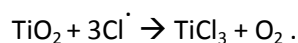
después de esto, el cloruro de aluminio reacciona con el oxígeno presente para formar alúmina, según la reacción:



lo que significa que cuando la presión parcial del oxígeno supera un cierto valor, el cloruro de aluminio se transforma en alúmina. El cloro obtenido en esta última reacción puede bien formar cloro molecular:



o bien, reaccionar con el TiO_2 de la capa mixta de óxidos para dar la reacción:



Todo lo anterior, pone de manifiesto que, en determinadas condiciones, una capa de alúmina puede formarse como consecuencia de la presencia de cloro, que promueve las reacciones químicas que lo permiten. Es indudable, por el estudio citado anteriormente ([46]) y por muchos otros ([47], [45], [59]), que la formación de una capa de alúmina en la superficie de la muestra es bastante buena protectora contra nueva oxidación.

Hay que tener en cuenta que en el estudio anterior, además de contener las muestras mucho más aluminio disponible para la formación de alúmina protectora, el dopaje con cloro se realizó mediante implantación iónica, siendo en el presente proyecto el método de halogenación la simple inmersión (a alta temperatura) de las muestras en polvos que contenían un 3% en peso de NH_4Cl ; por todo lo anterior, los efectos debidos al efecto halógeno encontrados en este proyecto podrían ser algo diferentes a los efectos encontrados en el estudio mencionado anteriormente.

En este proyecto, en lo que a formación de capas de alúmina se refiere, ésta podría tener alguna relación con el efecto mostrado anteriormente sólo en los casos en los que las muestras fueron tratadas en presencia de NH_4Cl , tanto a 200°C , como a 600°C y como a 950°C .

V.6.2.1. Influencia del NH_4Cl a 950°C .

De las tres temperaturas estudiadas en este proyecto, sólo fue encontrada una capa estrictamente de Al_2O_3 en las muestras tratadas con NH_4Cl a 950°C , pero su formación no pudo ser debida al proceso de oxidación, ya que esta capa existía antes de ser oxidada (según indica el análisis de Rayos – X mostrados en la Tabla V.6), sino que tuvo que deberse, necesariamente, al tratamiento de recubrimiento realizado a 950°C en presencia de NH_4Cl en el horno con atmósfera inerte; la formación de esta capa puede atribuirse a la acción individual o conjunta de dos factores:

- 1) Aunque se intentó que la atmósfera durante el tratamiento de recubrimiento fuera inerte (argón), siempre puede haber presencia de oxígeno, bien porque se haya hecho una purga inicial insuficiente (es muy difícil sacar absolutamente todo el oxígeno de la cámara) o bien por pequeñas infiltraciones debido a una mala hermeticidad, por lo que es este caso, el cloro podría haber promovido una gran difusión del aluminio hacia zonas más superficiales que, en contacto con el oxígeno presente (como se explicó en las reacciones químicas anteriores) hiciera posible la formación de alúmina; para dicha formación y según ese proceso, es necesario previamente, que exista una cierta cantidad de gases precursores (que contengan principalmente cloruros de aluminio (AlCl en particular según el estudio anterior mencionado)) que puedan dar lugar a la formación de dicha capa de alúmina. En este caso, los resultados arrojados por THERMO-CALC de la Figura V.2 demuestran que, efectivamente, hay una fracción elevada de gases presentes a 950°C . Este resultado es también coherente con la sección transversal de la muestra (ver Figura V.12), en la que se observa que, debajo de los bloques de alúmina, hay una capa bastante espesa (que engloba las capas 3, 4 y 5 de la Figura V.12) de entre unos $50\mu\text{m}$ y $70\mu\text{m}$, la cual está formada casi exclusivamente por óxido de titanio, lo que indica que, efectivamente, el posible aluminio contenido en esa capa ha sido difundido hacia la superficie y evaporado para formar parte de los gases precursores (posiblemente AlCl), para más tarde desembocar en la posible formación y precipitación de alúmina sobre el sustrato.
- 2) Por otro lado, hay que recordar que en el tratamiento realizado a estas muestras, se las enterró, literalmente, en una mezcla de polvos formada por un 97% en peso de alúmina (la cual se había considerado inerte) y por un 3% en peso de cloruro de amonio, por lo que, de alguna manera, el efecto del cloro a esta temperatura (950°C) y la presencia de alúmina quizá pudieron provocar la formación de pequeños cristales de alúmina y su posterior adherencia estable al sustrato en forma de pequeñas microsoldaduras.

Es muy difícil cuantificar cuál de estos dos efectos es el responsable de la formación superficial de alúmina y, en el caso de ser una combinación de ambos, sería muy difícil cuantificar la proporción de culpabilidad atribuida a cada efecto, por lo que ese debate queda fuera de los límites de este proyecto.

Por otra parte, en el tratamiento a 950°C en ausencia de NH_4Cl , no se han observado estos efectos (no hay formación de capa protectora de alúmina sino que se forma una capa mixta de óxido de titanio y óxido de aluminio, como puede observarse en la Figura V.14 y su correspondiente tabla de composición (Tabla V.10)), por lo que queda muy claro que las diferencias observadas entre ambas son debidas, exclusivamente, a la presencia del cloruro de amonio (o bien, a la presencia combinada de cloruro de amonio y alúmina en forma de polvos). De hecho, el tratamiento realizado a 950°C en ausencia de NH_4Cl resultó ser bastante perjudicial para la resistencia a la oxidación (ver Figura V.9); en este caso, se puede ver cómo se ha formado una capa de óxidos de espesor considerable (unos 15µm (ver Figura V.14)), en la que hay un gradiente de composición basado en una concentración mayor de aluminio en las zonas de la capa de óxidos más superficiales; es como si el aluminio también tuviera una predisposición por difundirse hacia zonas más superficiales, pero sin llegar dicho proceso difusivo a ser lo suficientemente importante como para formar una capa estable exclusiva de alúmina. La consecuencia de la capa de óxidos formada, principalmente por óxido de titanio, es un mal comportamiento a oxidación, con un crecimiento rápido y no controlado de su espesor.

Como ya se comentó anteriormente, de entre los tres tratamientos en presencia de NH_4Cl realizados (a tres temperaturas diferentes), sólo se observó la formación de una capa (propriadamente dicha) de Al_2O_3 en el tratamiento a 950°C, mientras que en los tratamientos realizados a 200°C y a 600°C no se observó tal efecto; esto indica que hay una temperatura comprendida entre los 600°C y los 950°C, para la cual se empieza a activar el mecanismo de formación de alúmina promovido por el cloro y/o se empieza a dar la adhesión estable de la alúmina presente en la mezcla de polvos al sustrato.

V.6.2.2. Influencia del NH_4Cl a 600°C.

La capa de óxidos encontrada en las muestras tratadas con NH_4Cl a 600°C fue analizada mediante la sección transversal representada en la Figura V.18 y su correspondiente tabla de composición (Tabla V.13)), encontrándose que dicha capa era probablemente capa mixta de óxidos, en la cual existía óxido de titanio y óxido de aluminio; por otra parte, es cierto que en la capa de óxidos se encontró una mayor concentración de aluminio en las zonas más superficiales con respecto a las zonas de la misma más cercanas al sustrato, pero aun así, la capa formada es bastante gruesa (de unos 20µm – 40µm), la cual ha crecido (y posiblemente hubiera crecido más) de una manera rápida y descontrolada. Esta capa tan espesa, formada en su mayoría por óxido de titanio, guarda una relación directa con los efectos negativos observados en la curva de oxidación de estas muestras (ver Figura V.15).

Ahora que se sabe que las muestras tratadas a 600°C en presencia de NH_4Cl tuvieron un mal comportamiento, hay que intentar explicar los motivos por los cuales sucedió esto; una posible hipótesis para explicar esto es mediante la Figura V.2, que describe resultados obtenidos por THERMO-CALC en el tratamiento en presencia de NH_4Cl previo al de oxidación; en ella, se puede comprobar que a 600°C, la fracción de gases es mucho más pequeña que a 950°C o a 200°C; si hay muy pocos gases que fomenten una posible evaporación parcial del aluminio, es muy difícil promover una capa de óxido de aluminio protectora (como ocurrió en el caso de 950°C); de hecho, en estas muestras se formó óxido de titanio antes del proceso de oxidación, tal y como se puede ver en los resultados del análisis por Rayos - X descritos en la Tabla V.11. Esto pudo ser debido a que la temperatura del tratamiento previo, no sólo no permitió la formación de especies volátiles precursoras de la formación de alúmina protectora, sino que fue lo suficientemente alta como para que el posible oxígeno presente en el horno (aunque se trató de evitar es posible que hubiera algo) se combinara con el titanio hasta formar una capa demasiado espesa de TiO_2 , que es algo no deseable cuando se analiza el comportamiento a oxidación. Todo lo anterior podría ser una posible explicación del porqué del mal comportamiento de estas muestras.

Sin embargo, si se compara el tratamiento a 600°C con NH_4Cl y sin NH_4Cl se observa que, en el caso en el que no había NH_4Cl , la muestra ha tenido un comportamiento mejor (ver Figura V.15), y no estaba oxidada antes de comenzar el tratamiento de oxidación; además, después de ser oxidada, tenía una capa de óxido de titanio considerablemente más delgada, de unos $5\mu\text{m} - 7\mu\text{m}$ (ver Figura V.20). Quizá el motivo de tener una oxidación inicial en las muestras tratadas con NH_4Cl condujo a una mayor predisposición a ser oxidadas en el tratamiento posterior de oxidación. Bajo estas hipótesis, se puede decir que a que a 600°C, el cloro tiene un efecto claramente negativo, ya que no sólo entorpece la formación de una capa de Al_2O_3 protectora sino que, además, promueve la formación de óxido de titanio, lo cual es bastante perjudicial.

V.6.2.3. Influencia del NH_4Cl a 200°C.

Si se observa ahora la Figura V.21, se puede apreciar el comportamiento a oxidación que tuvieron las muestras tratadas a 200°C.

El tratamiento realizado a 200°C en presencia de NH_4Cl resultó beneficioso con respecto a las muestras sin tratar, y una posible explicación para ello podría volver a basarse parcialmente en los resultados obtenidos por THERMO-CALC. Si se observa la Figura V.2, se puede ver que se tiene a 200°C una fracción en peso de gases que empieza a crecer a una gran velocidad, teniéndose, en todo caso, una fracción mayor de gases que a 600°C. Se podría presuponer, en principio, que incluso a 200°C podría haber alguna especie volátil (cloruros de aluminio) cuya presencia derivara, a fin de cuentas, en una deposición sobre el sustrato de algunas partículas de cloro que pudieran tener un efecto beneficioso en la etapa posterior de oxidación; dado que no se ha observado una capa estrictamente de alúmina, es posible que ese efecto beneficioso fuera impedir parcialmente la formación de óxido de titanio; además de

lo anterior, es posible también que estas muestras, al estar tratadas a menor temperatura que las estudiadas anteriormente, hayan sufrido un efecto menor de una posible penetración de oxígeno (al tener este posiblemente una presión parcial menor), con el consecuente efecto de una menor pre-oxidación antes del tratamiento en sí de oxidación (como se comentó anteriormente, en los tratamientos se trató de eliminar la presencia del oxígeno en la atmósfera local, pero eso es muy difícil de conseguir y en la mayoría de los casos no es posible eliminarlo absolutamente). No obstante, después del tratamiento de oxidación se puede ver una sección transversal de dicha muestra en la Figura V.24, en la cual se ve una capa de óxido, similar en tamaño, morfología y composición a la capa de óxido obtenida para el caso de la muestra sin tratar (ver Figura V.6), por lo que el tratamiento previo al de oxidación no condujo a cambios microestructurales demasiado importantes con respecto a la muestra sin tratar.

En el caso de las muestras tratadas a 200°C sin NH_4Cl , se puede ver, según la Figura V.21, que dichas muestras tuvieron un comportamiento a oxidación algo desfavorable con respecto a las muestras sin tratar (y por tanto, tuvieron un comportamiento también desfavorable con respecto a las muestras tratadas a 200°C con NH_4Cl). Comparando las composiciones de las secciones transversales de las muestras tratadas a 200°C en presencia de NH_4Cl (ver Tabla V.18) y en su ausencia (ver Tabla V.20), se puede comprobar que, aunque en el caso de muestras tratadas con NH_4Cl no se llegó a observar una capa en sí de Al_2O_3 , sí que se observó una mayor cantidad de aluminio en las zonas externas de la capa de óxidos, la cual condujo a resultados beneficiosos. El hecho de que en las muestras tratadas a 200°C en ausencia de NH_4Cl hubiera una concentración de aluminio menor (lo que ocasionó un comportamiento a oxidación a alta temperatura peor), puede ser debido, precisamente, a que no había NH_4Cl para promover dicha concentración de aluminio o a que el tiempo de oxidación no hubiera sido suficiente para este caso. También en este caso (muestras tratadas a 200°C en ausencia de NH_4Cl), se puede comprobar cómo la sección transversal de estas muestras (ver Figura V.26) vuelve a guardar un gran parecido con la sección transversal de la muestra sin tratar, por lo que no parece que el tratamiento a 200°C sin NH_4Cl sea tan influyente como lo ha sido en las dos temperaturas estudiadas con anterioridad (600°C y 950°C).

V.6.3. Resumen.

Como resumen de todo lo anterior, podría decirse que el hecho de realizar tratamientos en presencia de NH_4Cl resulta favorable sólo a las temperaturas de 200°C y de 950°C; además, resulta particularmente curioso el recubrimiento formado superficialmente a base de bloques de alúmina a la temperatura de 950°C, el cual resulta ser beneficioso en la resistencia a oxidación y no se ha formado a ninguna otra; a la temperatura de 600°C, los efectos del cloro conducen, una vez acabado el tratamiento de oxidación, a una gran capa de óxido de titanio formada en la superficie de las muestras, la cual ha tenido un rápido y descontrolado crecimiento, por lo que resultaron ser bastante desfavorables.

Es muy posible que, al margen de los resultados arrojados por análisis de Rayos – X, todas las muestras estudiadas hubieran sufrido, en mayor o menor medida, una oxidación

durante los tratamientos previos al tratamiento de oxidación en sí, ya que, aunque se intentó en ellos eliminar la presencia de oxígeno, no siempre es posible. Partiendo de esa base, se podría decir, en cuanto a las muestras tratadas sin NH_4Cl , que en general, esta pre-oxidación tiene efectos más perjudiciales cuanto mayor es la temperatura a la que someta a las muestras, lo cual es lógico; de hecho, los efectos perjudiciales crecen a un ritmo parabólico con la temperatura (entendiendo el término parabólico en sentido amplio), ya que, a 300 horas de oxidación, el cambio de masa a 200°C era de unos 1.5 mg/cm^2 , el cambio de masa a 600°C era de unos 1.8 mg/cm^2 y el cambio de masa a los 950°C era considerablemente mayor, de unos 5 mg/cm^2 . En cuanto a las muestras tratadas con NH_4Cl , la afirmación anterior no es extrapolable, ya que hay que considerar conjunta y acopladamente los efectos de la temperatura y del NH_4Cl (de hecho, las muestras tratadas (en presencia de NH_4Cl) a 600°C (temperatura intermedia) tuvieron un comportamiento a oxidación bastante peor que las muestras tratadas (en presencia de NH_4Cl) a las temperaturas de 200°C y 950°C , por lo que efectivamente, la anterior afirmación no sería válida).

En general, salvo en la muestra tratada a 950°C en presencia de NH_4Cl (en la que se ha encontrado una morfología diferente), se podría decir que la forma y distribución de las capas de óxido formadas en el resto de los casos son similares entre ellas (capas mixtas de óxido de titanio predominantemente y óxido de aluminio más concentrado en las partes más superficiales de dichas capas), aunque haciendo algunos matices sobre el espesor de las mismas y sobre la localización del aluminio presente (en la Tabla V.21 se puede ver una recopilación de las diferentes morfologías obtenidas). Por norma general, el espesor de las capas de óxido formadas durante el tratamiento de oxidación es notablemente mayor cuanto mayor es la temperatura a la que se realizaron los tratamientos previos; dicho espesor también es mayor cuando los tratamientos previos se han realizado en presencia de NH_4Cl (a igualdad de temperaturas) (ver Tabla V.22). En cuanto a la distribución del aluminio, se puede decir, en general, que en todos los casos tiene una tendencia por concentrarse en las zonas más superficiales de la capa de óxidos, siendo dicha concentración más elevada en las muestras tratadas con NH_4Cl (a igualdad de temperaturas) y creciente con la temperatura a la que se realizaron los tratamientos previos. Por tanto, tanto el espesor de la capa de óxidos formada después de la oxidación, como la concentración de alúmina presente en las zonas superficiales de dichas capas, son mayores cuando se trata previamente con NH_4Cl y cuando la temperatura de dichos tratamientos previos sea mayor.

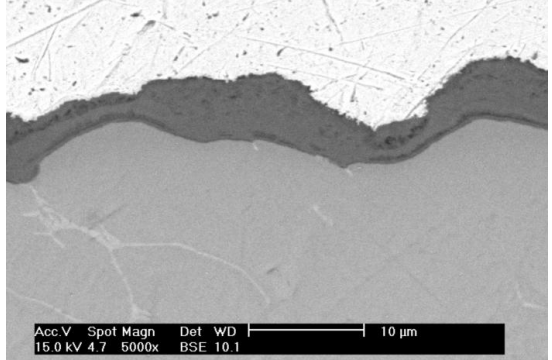
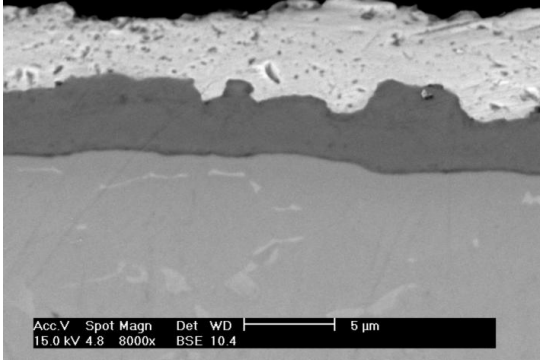
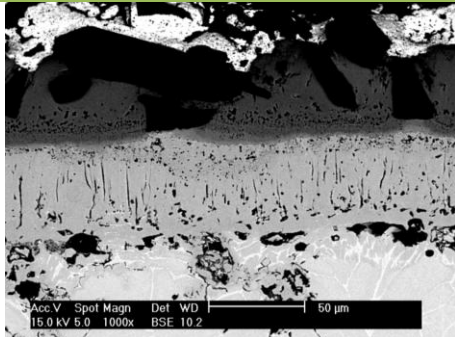
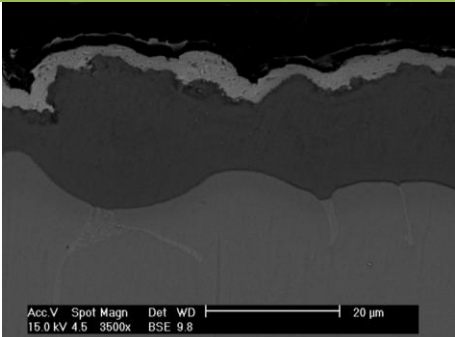
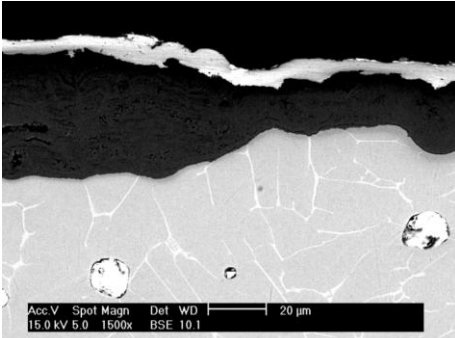
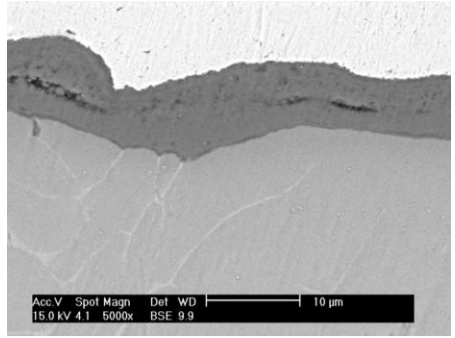
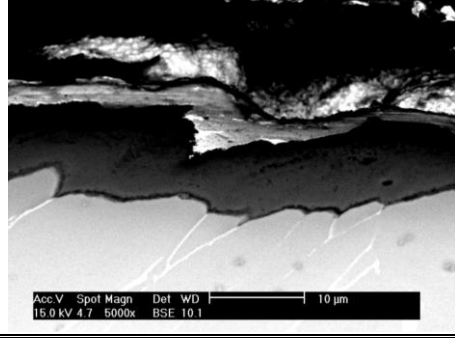
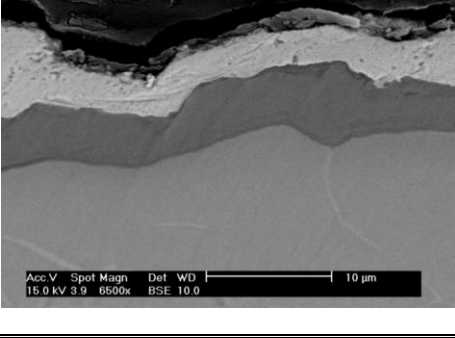
Muestras sin tratamiento (de referencia)		
	Pulvimetalúrgica	Laminada
		
Muestras pulvimetalúrgicas tratadas previamente a diferentes temperaturas		
T [°C]	Con NH ₄ Cl	Sin NH ₄ Cl
950		
600		
200		

Tabla V.21: Resumen de los diferentes tipos de morfología microestructural obtenidos mediante el MEB en los diferentes ensayos (observados todos a 300 horas de oxidación a 600°C).

En la Tabla V.22 se puede ver una recopilación de los espesores aproximados de las capas de óxido formadas según cada caso (sólo representados aquellos casos en los que hubo un tratamiento previo).

Tratamientos previos	200°C	600°C	950°C
Sin NH ₄ Cl	4µm – 5 µm	5µm – 7µm	15µm
Con NH ₄ Cl	8µm – 10µm	20µm – 40µm	50µm – 70µm

Tabla V.22: Recopilación de espesores estimados de capas de óxido formadas después del proceso de oxidación, en función de los tratamientos previos sufridos.

Una tabla que recoge todos los resultados obtenidos por DRX en las muestras analizadas es la Tabla V.23.

				A 0 horas de oxidación		A 300 horas de oxidación	
				Especies seguras	Especies posibles	Especies seguras	Especies posibles
DRX	Muestras pulvimetalúrgicas	Tratadas a 950°C	Con NH ₄ Cl	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ (rutilo)	Ti ₃ AlN	Al ₂ O ₃	TiO ₂ (rutilo)
			Sin NH ₄ Cl	Ti	TiO ₂	TiO ₂ (rutilo)	-
		Tratadas a 600°C	Con NH ₄ Cl	TiO ₂ (rutilo), Ti	H ₂ Ti ₈ O ₁₇	TiO ₂ (rutilo)	-
			Sin NH ₄ Cl	Ti	AlTi ₃	TiO ₂ (rutilo), TiN _{0.30}	Ti
		Tratadas a 200°C	Con NH ₄ Cl	Ti	Ti ₃ N ₂	TiO ₂ (rutilo), Ti	TiN _{0.26}
			Sin NH ₄ Cl	Ti	-	TiO ₂ (rutilo), TiN _{0.30}	TiO ₂ (anatasa)
		Sin tratar	-	Ti (α+β)	-	TiO ₂ (rutilo)	Ti, Al ₂ O ₃
	Muestras laminadas	Sin tratar	-	Ti (α+β)	-	TiO ₂ (rutilo)	TiO ₂ (rutilo)

Tabla V.23: Compendio de todos los resultados obtenidos por análisis DRX.

No obstante, es importante destacar que, los procesos de difusión que han podido tener lugar en la experimentación realizada en este proyecto pueden llegar a ser extremadamente complejos, ya que se tiene que tener en cuenta el efecto conjunto y acoplado de muchas variables, como el efecto de cada una de las especies presentes en cada proceso difusivo, el coeficiente de difusividad de cada compuesto participante (que a su vez depende fuertemente de la temperatura), etc., por lo que un estudio termodinámico más detallado (y enormemente más complejo), aun siendo más preciso, queda fuera de los objetivos de este proyecto.

Capítulo VI. CONCLUSIONES.

- De entre las muestras en las que no se ha realizado tratamiento previo, son las muestras laminadas las que tienen un mejor comportamiento a oxidación frente a las muestras pulvimetalúrgicas.
- Cualquier tratamiento previo aplicado a muestras pulvimetalúrgicas, en ausencia de NH_4Cl , perjudica a la resistencia a oxidación posterior (con respecto al comportamiento de las muestras pulvimetalúrgicas sin tratar), y lo hace en mayor medida cuanto mayor sea la temperatura de dicho tratamiento previo.
- El tratamiento previo a 950°C en presencia de NH_4Cl , aplicado a muestras pulvimetalúrgicas, conduce a efectos beneficiosos en la resistencia a oxidación posterior, debido a la formación de una capa protectora de alúmina durante dicho tratamiento, cuyo origen se ha explicado hipotéticamente.
- El tratamiento previo a 600°C en presencia de NH_4Cl , aplicado a muestras pulvimetalúrgicas, conduce a efectos muy perjudiciales en la resistencia a oxidación posterior, debido a la formación rápida e incontrolada de una espesa capa de óxido de titanio.
- El tratamiento previo a 200°C en presencia de NH_4Cl , aplicado a muestras pulvimetalúrgicas, conduce a efectos beneficiosos en la resistencia a oxidación posterior, aunque no se ha formado una capa protectora compuesta por alúmina estrictamente (caso distinto al de 950°C).
- El efecto halógeno perseguido en este proyecto quizá haya podido tener una influencia beneficiosa sobre los tratamientos realizados a 950°C y a 200°C ; no obstante, su origen y su presencia son difusos (según el alcance de este proyecto).

Capítulo VII. ANEXOS

VII.1. Anexo A: Difractogramas.

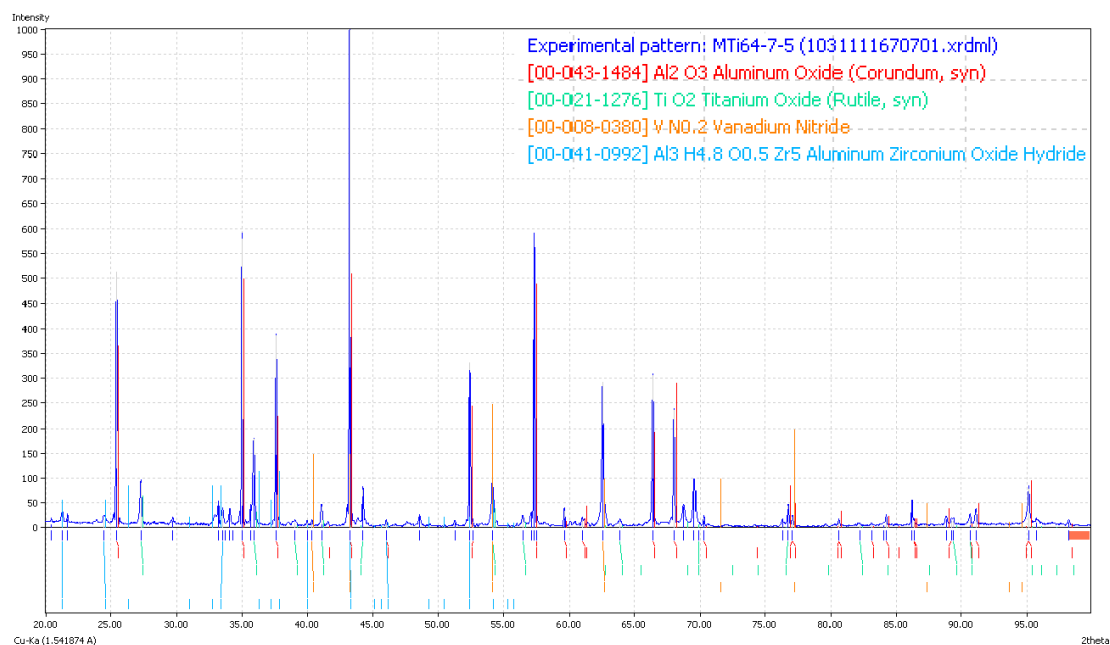


Figura VII.1: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2 horas a 950°C, en presencia de NH₄Cl (a 300 horas de oxidación).

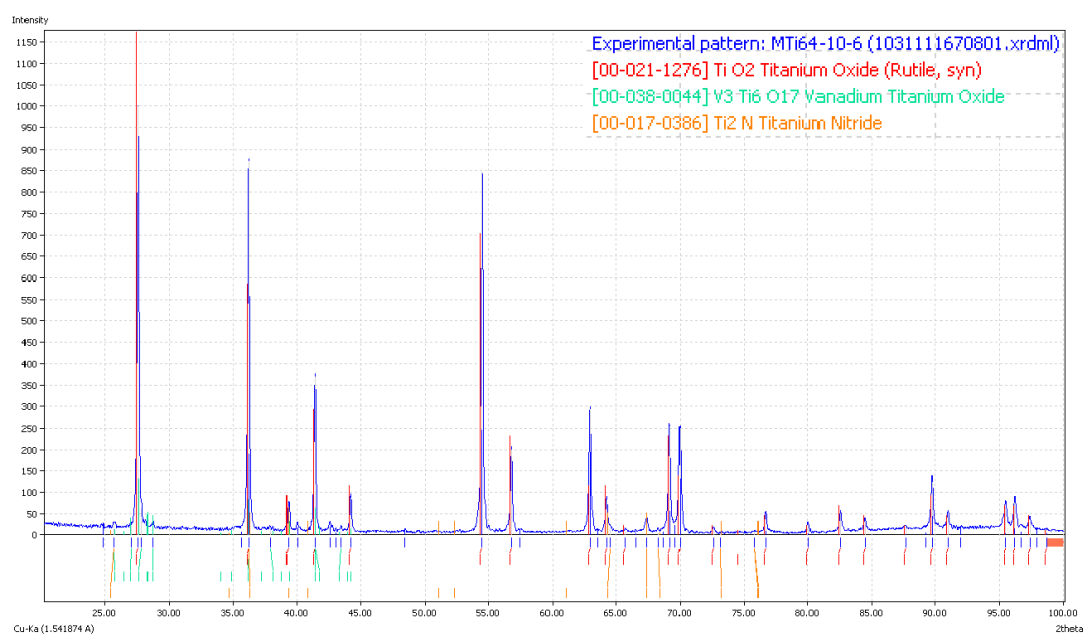


Figura VII.2: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2 horas a 950°C, en ausencia de NH₄Cl (a 300 horas de oxidación).

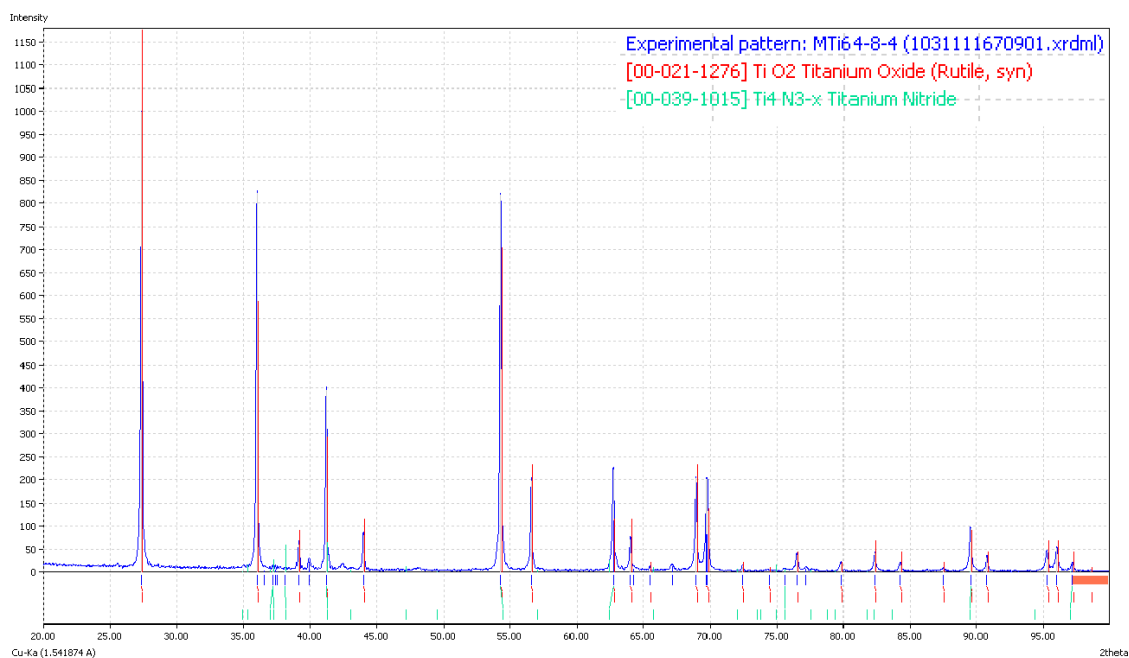


Figura VII.3: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2 horas a 600°C, en presencia de NH_4Cl (a 300 horas de oxidación).

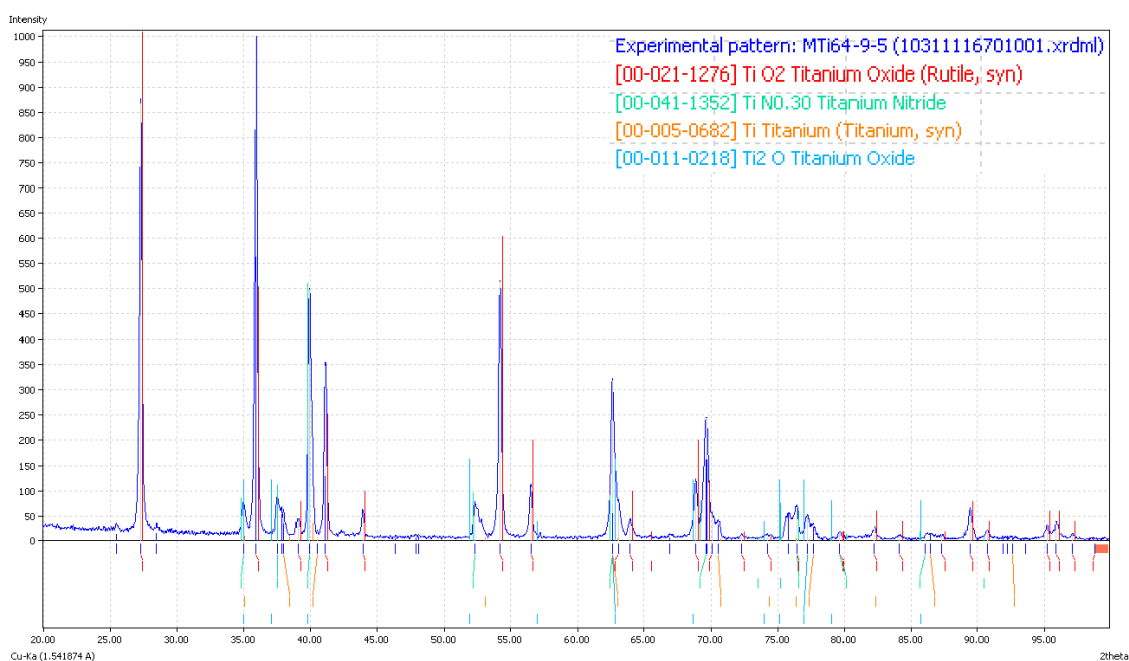


Figura VII.4: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2 horas a 600°C, en ausencia de NH_4Cl (a 300 horas de oxidación).

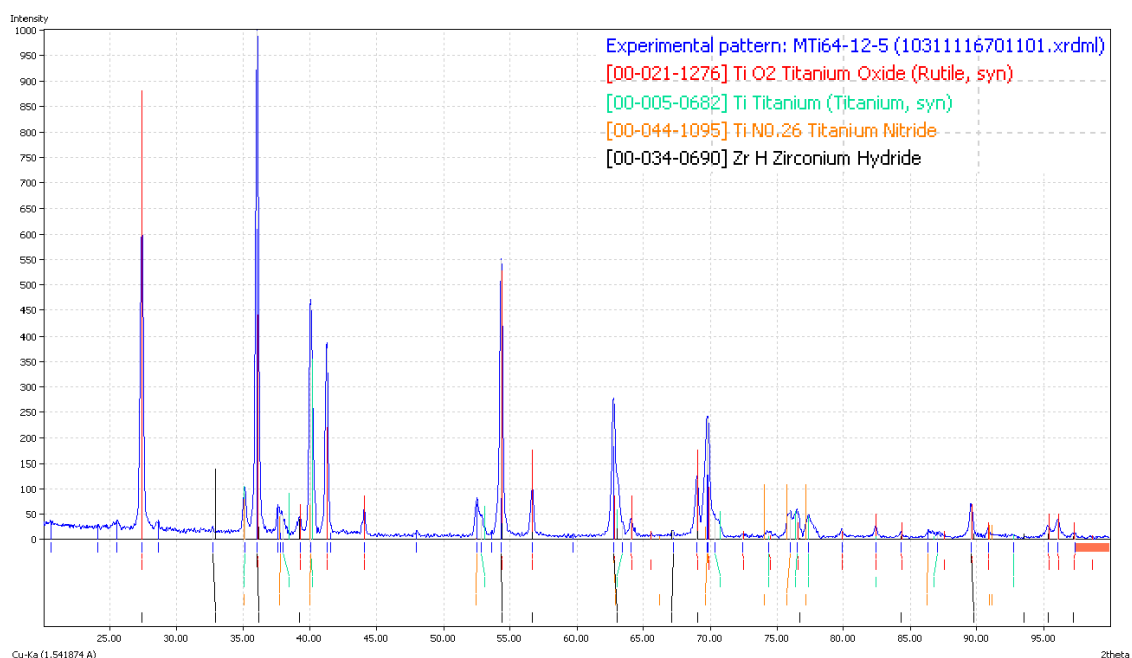


Figura VII.5: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2 horas a 200°C, en presencia de NH₄Cl (a 300 horas de oxidación).

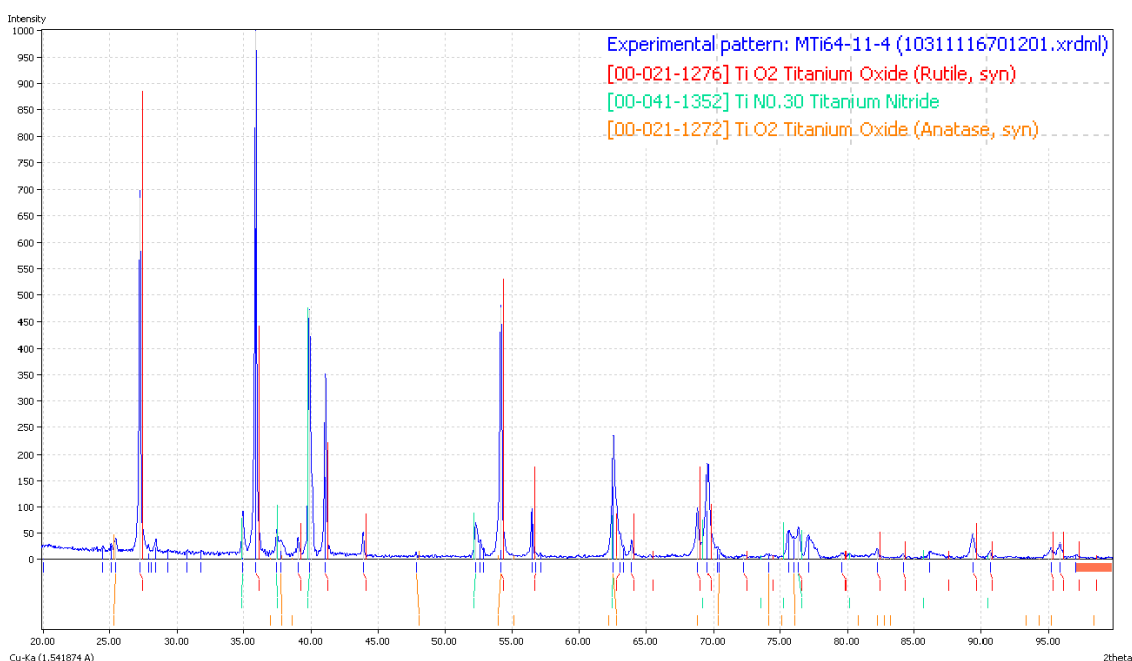


Figura VII.6: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica tratada durante 2 horas a 200°C, en ausencia de NH₄Cl (a 300 horas de oxidación).

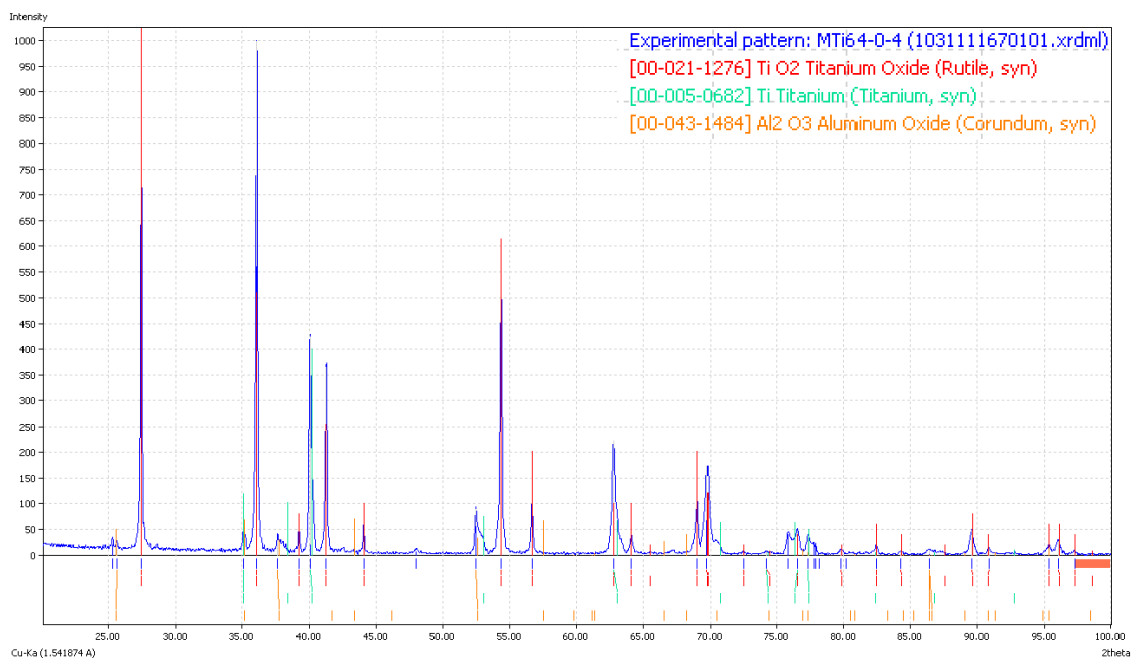


Figura VII.7: Difractograma de muestra pulvimetalúrgica sin tratar (a 300 horas de oxidación).

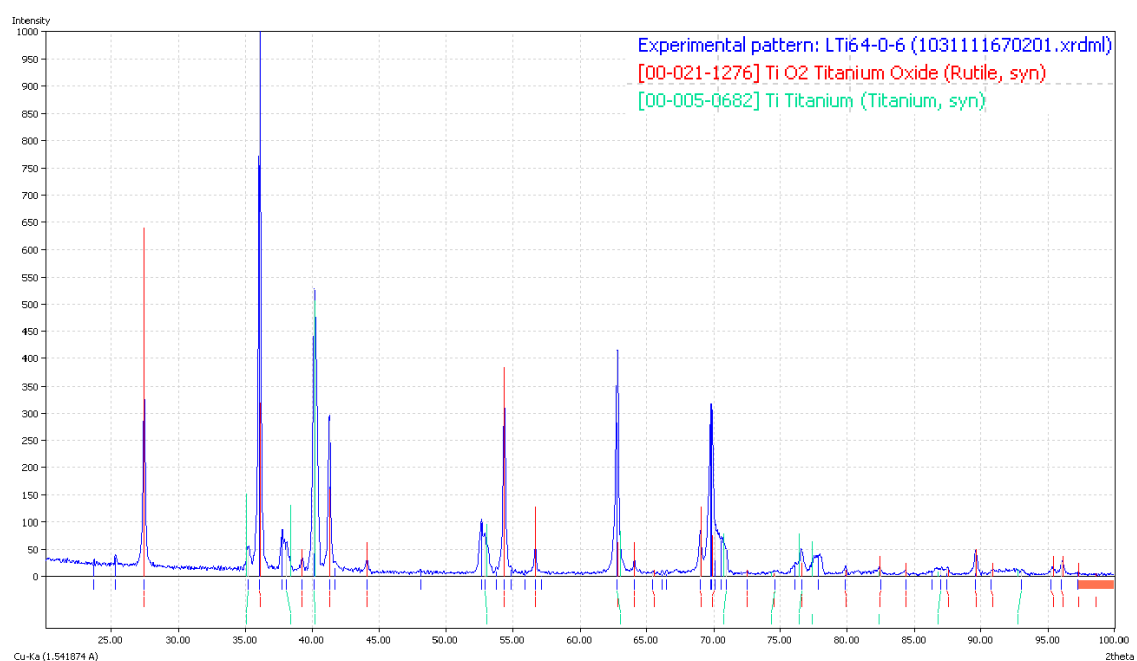


Figura VII.8: Difractograma de muestra laminada sin tratar (a 300 horas de oxidación).

Capítulo VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] G. Lütjering, J. C. Williams, and A. Gysler, *MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF TITANIUM ALLOYS*.
- [2] *Gran Enciclopedia Larousse*.: Planeta, 1990, vol. 22.
- [3] UPC (Universidad Politécnica de Cataluña). (Consultado en Diciembre de 2010) [Online]. <http://www.edicionsupc.es/ftppublic/pdfmostra/QU00902M.pdf>
- [4] ASM Handbook, *Properties and selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*., 1992, vol. 2.
- [5] Donald Knittel and James B. C. Wu, *Mechanical Engineers' Handbook*, Myer Kutz, Ed. Kokomo, Indiana, 1998.
- [6] Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, UC3M (Universidad Carlos III de Madrid), *Apuntes de aleaciones de titanio*. Madrid, España.
- [7] Enciclopedia Libre Universal en Español. (Consultado en Diciembre de 2010) [Online]. <http://enciclopedia.us.es/index.php/Titanio>
- [8] Jr. Matthew J. Donachie, *Titanium, a technical guide*, Segunda ed. Ohio, EE.UU., 2000, ASM International.
- [9] C. Leyens and M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys; Fundamentals and Applications*., 2003.
- [10] George Ellwood Dieter, Howard A. Kuhn, and S. L. Semiatin, *Handbook of workability and process design*., 2003.
- [11] ALLOY Data (Titanium Alloy Ti-6Al-4V). (Consultado en Enero de 2011) [Online]. <http://www.veridiam.com/pdf/DataSheetTitaniumAlloy.pdf>
- [12] M. L. Vera y J. Nuñez, "Oxidación térmica de la aleación Ti-6Al-4V en atmósfera de aire y de oxígeno electrolítico," *Asociación Argentina de Materiales*, Octubre 2008, Universidad Nacional de Misiones.
- [13] F. J. Gil, M. P. Ginebra, J. A. Planell , "Metales y aleaciones para la substitución de tejidos duros," *Conceptos básicos en biomecánica*, 1999, Universidad Politécnica de Cataluña.
- [14] H. Güleriyüz and H. Cimenoglu , "Surface modification of a Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation," *Surface & Coatings Technology*, vol. 192, 2005.

- [15] ASM Aerospace Specification Metals Inc. (Consultado en Enero de 2011) [Online]. <http://www.titaniumdistributor.com/>
- [16] Álvaro Vaz-Romero Santero, *Estudio de los tratamientos térmicos de la aleación Ti-6Al-4V obtenida por pulvimetalurgia*. Madrid, España, 2009, Proyecto Fin de Carrera, Universidad Carlos III de Madrid.
- [17] Ignacio Pérez Rodrigo, *Estudio del comportamiento frente a corrosión de aleaciones de titanio pulvimetalúrgicas*. Madrid, España, 2010, Máster oficial en materiales estructurales para las nuevas tecnologías, Universidad Carlos III de Madrid y Universidad Rey Juan Carlos de Madrid.
- [18] R. Stringer, "Medical market experiences injection from automakers," *Metal Powder Report*, vol. 64, pp. 8-9, 2009.
- [19] R. Felton et al., "PM companies eye a new future of taking medicine," *Metal Powder Report*, vol. 64, pp. 12-17, 2009.
- [20] V. S. Moxson and F. H. Froes, "Fabricating sports equipment components via powder metallurgy," *Jom-Journal of the Minerals Metals & Material Society*, vol. 53, pp. 39-41, 2001.
- [21] M. Hull, "PowdermatriX initiative on titanium powder metallurgy," *Powder Metallurgy*, vol. 47, pp. 12-14, 2004.
- [22] MULTIWIDIA. (Consultado en Enero de 2011) [Online]. <http://www.multiwidia.com.ar/artmetalpolv.htm>
- [23] Gema Blanco Rodríguez, *Estudio de la aleación de titanio Ti6Al4V pulvimetalúrgica*. Madrid, España, 2003, Proyecto Fin de Carrera, Universidad Carlos III de Madrid.
- [24] ASM Handbook, *Powder Metal Technologies and Applications.*, 1998, vol. 7.
- [25] Leo V.M. Antony and Ramana G. Reddy, "Processes for Production of High-Purity Metal Powders," *JOM*, p. 14, Marzo 2003, <http://resources.metapress.com/pdf-preview.axd?code=d7m13824353532t6&size=largest>.
- [26] M^a Isabel Sánchez Bermejo, *Materiales pulvimetalúrgicos base titanio*. Madrid, España, 2001, Proyecto Fin de Carrera, Universidad Carlos III de Madrid.
- [27] Goodwin P. S., Ward Close C. M. , *Mechanical alloying of titanium based materials.*: Materials Science Forum, 1997, vol. 235-238.
- [28] Frazier W., Koczad M. J. , *Mechanical and thermal stability of powder metallurgy aluminium-titanium alloys.*: Scripta Metallurgica, 1987, vol. 21.

- [29] ASM Handbook, *Surface Engineering.*, 1994, vol. 5.
- [30] D. M. Mattox, *HANDBOOK OF PHYSICAL VAPOR DEPOSITION (PVD) PROCESSING.*, 1998.
- [31] Antonio Camacho García, *Recubrimientos de boro depositados por 'Pack Cementation' sobre substratos de aleación de Ti pulvimetalúrgicos y laminados.* Madrid, España, 2009, Proyecto Fin de Carrera, Universidad Carlos III de Madrid.
- [32] Yongdong Xu and Xiu-Tian Yan, *Chemical Vapour Deposition.*: Springer, 2010.
- [33] H. O. Pierson, *Handbook of chemical vapor deposition (CVD): principles, technology and applications.*, 1992.
- [34] V. P. Dybkov, *Growth kinetics of a chemical compound layers*, Cambridge International Science Publishing, Ed., 1995.
- [35] T. Shimizuh, T. Iikubo, and S. Isobe, "Cyclic oxidation resistance of an intermetallic compound TiAl," *Materials Science & Engineering*, vol. A 153, pp. 602-607, 1992.
- [36] D.W. Mc Kee and K.L.Luthra, "Plasma-sprayed coatings for titanium alloy oxidation protection," *Surface & Coatings Technology*, vol. 56, pp. 109-117, 1993.
- [37] A. Takei and A. Ishida, "Report of the 123rd Committee on High Temperature Metals and Alloys," *Japan Soc. for Promotion of Science*, vol. 31, p. 327, 1990.
- [38] T.C. Munro and B. Gleeson, "The deposition of aluminide and silicide coatings on γ -TiAl using the halide-activated pack cementation method," *Metallurgical and Materials Transactions*, vol. 27A, pp. 3761-3772, 1996.
- [39] Y. Itoh, M. Saitoh, and Y. Ishiwata, "Influence of high-temperature protective coatings on the mechanical properties of nickel-based superalloys," *Journal of Materials Science*, vol. 34 (16), pp. 3957-3966, 1999.
- [40] A.S. James and A. Matthews, "Thermal-Stability of Partially-Ytria-Stabilized Zirconia thermal barrier coatings deposited by RF Plasma-Assisted Physical Vapor-Deposition," *Surface & Coatings Technology*, vol. 41, pp. 305-313, 1990.
- [41] G.P. Cammarota, A. Casagrande, and G. Sambogna, "Effect of Ni, Si and Cr in the structural formation of diffusion aluminide coatings on commercial-purity titanium," *SURFACE&COATINGS TECHNOLOGY*, vol. 201, pp. 230-242, 2006.
- [42] Md. Zafir Alam and Dipak K. Das, "Effect of cracking in diffusion aluminide coatings on their cyclic oxidation performance on Ti-based IMI-834 alloy," *Corrosion Science*, vol. 51, pp. 1405-1412, 2009.

- [43] Wang Deqing, Shi Ziyuan, and Teng Yingli, "Microstructure and oxidation of hot-dip aluminized titanium at high temperature," *Science Direct*, vol. 250, pp. 238-246, 2005.
- [44] BRIAN V. COCKERAM and ROBERT A. RAPP, "The Kinetics of Multilayered Titanium-Silicide Coatings Grown by the Pack Cementation Method," *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, vol. 26A, pp. 777-791, 1995.
- [45] A. Donchev, E. Richter, M. Schütze, and R. Yankov, "Improvement of the oxidation behaviour of TiAl-alloys by treatment with halogens," *Intermetallics*, pp. 1168-1174, 2006.
- [46] M. Schütze et al., "The halogen effect in the oxidation of intermetallic titanium aluminides," *Corrosion Science*, pp. 303-318, 2002.
- [47] A. Donchev, B. Gleeson, and M. Schütze, "Thermodynamic considerations of the beneficial effect of halogens on the oxidation resistance of TiAl-based alloys," *Intermetallics*, vol. 11, pp. 387-398, 2003.
- [48] M. Schütze and M. Hald, "Improvement of the oxidation resistance of TiAl alloys by using the chlorine effect," *Materials Science & Engineering*, vol. 239-240, pp. 847-858, 1997.
- [49] G. Schumacher et al., "Microalloying effects in the oxidation of TiAl materials," *Intermetallics*, vol. 7, pp. 1113-1120, 1999.
- [50] M. Kumagai, K. Shibue, MS. Kim, and M. Yonemitsu, "Influence of chlorine on the oxidation behavior of TiAl-Mn intermetallic compound," *Intermetallics*, vol. 4, pp. 557-566, 1996.
- [51] S. Taniguchi, "Oxidation of intermetallics - Japanese activity," *Materials and Corrosion*, vol. 48, pp. 1-9, 1997.
- [52] Sudhangshu Bose, *High Temperature Coatings*.: Elsevier Science & Technology Books, 2007.
- [53] Bingtao Li, *Long-term cyclic oxidation behavior of wrought commercial alloys at high temperatures*. Iowa, EEUU, 2003.
- [54] A. Martínez Villafañe, J. G. Chacón Nava, C. Gaona Tiburcio, F. M. Almeraya Calderón, and J. G. González Rodríguez, *OXIDACIÓN EN ALTA TEMPERATURA*.
- [55] Nazar Hussain, *OXIDATION BEHAVIOUR OF SUPERALLOYS AT ELEVATED TEMPERATURES UNDER DIFFERENT OXIDISING ATMOSPHERES*. Lahore, Pakistán, 2000.
- [56] P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*. Londres, 1988, p. 23.
- [57] David Araujo Benavent, *Obtención y caracterización de aleaciones de titanio reforzado*.

Madrid, España, 2003, Proyecto Fin de Carrera, Universidad Carlos III de Madrid.

- [58] M. Kumagai, K. Shibue, and MS. Kim, "Influence of minor elements on oxidation behavior of TiAl intermetallic compound," *Journal of the Japan Institute of Metals*, vol. 57, pp. 721-725, 1993.
- [59] Patrick J. Masset and Michael Schütze, "Thermodynamic Assessment of the Alloy Concentration Limits for the Halogen Effect of TiAl Alloys," *Advanced Engineering Materials*, vol. 10, No. 7, pp. 666-674, 2008.